Polydentate Liganden des Calix[4]arens

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Thomas Helmut Wagner
Forchheim (Ofr.)

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Regine von Klitzing
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Berthold Kersting

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. Juni 2013

Berlin 2013
D 83

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Grohmann im Zeitraum Februar 2007 bis Juni 2013 angefertigt.

© 2013 von Thomas Wagner
Die vorliegende Arbeit steht unter der Creative-Commons-Lizenz „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland“ (CC BY-SA 3.0), deren Kopie auf der Seite http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/ eingesehen werden kann.

Die Lizenz erfüllt die Anforderungen der *Open-Access*-Initiative (http://open-access.net) an den freien Zugang zu wissenschaftlicher Literatur.

Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Andreas Grohmann für die interessante Themenstellung sowie für die Betreuung und auch für den gewährten Freiraum, als er vonnöten war. Des Weiteren danke ich Frau Prof. Regine von Klitzing für den Vorsitz im Promotionsausschuss und Herrn Prof. Berthold Kersting für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme Atmosphäre, Hilfsbereitschaft und konstruktive Zusammenarbeit, insbesondere Dr. Alper Ünal und meinen (ehemaligen) Laborkolleg_innen Dr. Marco Haryono, Dr. Sophie Hain, Dr. Dennis Wiedemann und Katja Student. Ein herzliches Dankeschön geht außerdem an Dr. Gerald Hörner und John Patrick Boyd für Anregungen und Diskussion und Katja Student und Dr. Gerald Hörner für die Erstkorrektur der vorliegenden Arbeit.

Mein Dank gilt Herrn Manfred Detlaff, Herrn Dr. Heinz-Jürgen Kroth und Herrn Dr. Jan Dirk Epping für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Frau Alice Stöckel, Frau Christine Klose und Frau Dr. Maria Schlangen für die Aufnahme der Massenspektren, Frau Sigrid Imme, Herrn Dr. Simon Gentschow, Frau Juana Krone und Frau Barbara Dunker für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau Marina Borowski, Frau Paula Nixdorf, Frau Dr. Elisabeth Irran und Herrn Dr. Frank Heinemann (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) für die Durchführung bzw. Auswertung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowie allen Angestellten und Mitarbeitern der Materialausgaben, Werkstätten und der Glasbläserei.

Für Unterstützung und Rückhalt danke ich meinen Freunden und meiner Familie.

Abstract

In der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von polydentaten Liganden des Calix[4]arens und ihrer Komplexe beschrieben. Der tetrapodale Ligand **16** wurde ausgehend vom Tetranitril **15** durch Reduktion mit BMS-Cl in guten Ausbeuten dargestellt. Ein deutlich kürzerer und effizienter Syntheseweg für den Pentadentaten pyN_4 **5** wurde entwickelt. Versuche aus jeweils den beiden Tetraaminen **5** und **16** und dem Tetraformylcalix[4]aren **4** *via* SCHIFF-Basenkondensation eine Kavität für Metallionen zu schaffen blieben erfolglos. Es konnten nur Spezies identifiziert werden, bei denen drei von vier möglichen Kondensationsschritten vollzogen wurden. Ligand **18** wurde aus mit Lithiumhydrid deprotonierten 2-Benzylmalononitril und 2,6-Difluorpyridin und im Anschluss durch Versetzen mit Hydroxylamin synthetisiert. Mit dem vierfachen Amidoxim **18** wurden Überkappungsversuche zusammen mit dem Essigsäureethylester des Calix[4]arens **20** unternommen. Der Erfolg dieser Umsetzung blieb aber wegen der zu geringen Löslichkeit des Amidoxims in Toluol aus. Weitere Versuche zur Schaffung einer Kavität über Amid-Bildung beinhalteten die Reaktionen von Ester **20**, dessen Säure-**20a** und Säurechlorid-Derivat **20b** mit dem Tetraamin **5**. Das gewünschte Produkt konnte bei allen Versuchen lediglich in Spuren *via* ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen werden, was eine Isolierung unmöglich machte. Ester **20** lässt sich durch LAH zum Alkohol **28** reduzieren und dieser bildet nach Umsetzung mit Tosylchlorid das Tetratosylat **29**. Für die Überkappung wurde das Nosyl-geschützte pyN_4-Derivat **30** hergestellt. Eine Verknüpfung der beiden Moleküle **29** und **30** konnte allerdings nicht erreicht werden. Da es weder gelang die Calix[4]aren-Einheit am oberen, noch am unteren Rand mit einer Koordinationskappe zu versehen, wurde Ester **20** mit 2-Pyridin- bzw. 2-Pyrimidinamidoxim zu den polydentaten Liganden **23** und **24** umgesetzt. Die Koordinationseigenschaften von Verbindung **23** wurden genauer untersucht. Es gelang mit Eisen(II)- und Zink(II)-Salzen wohldefinierte, mononukleare Komplexverbindungen zu synthetisieren. XRD-Messungen am Einkristall des Eisen(II)-Komplexes $[Fe(\mathbf{23})](ClO_4)_2$ zeigten, dass das Metallatom von drei bidentaten OxaPy-Einheiten oktaedrisch umgeben ist und sich die Verbindung im HS-Zustand befindet. Die strukturelle Ähnlichkeit des Zink(II)-Komplexes $[Zn(\mathbf{23})](ClO_4)_2$ mit dem Eisen-Komplex in Lösung ließ sich durch umfassende NMR-Experimente (DOSY, VT-NMR, COSY, NOESY) an beiden Verbindungen nachweisen. Bei höheren Temperaturen konnten Unterschiede in der Koordination aufgezeigt werden. Über DFT-Rechnungen geometrieoptimierte Strukturen stimmten sehr gut mit den Daten aus den Experimenten überein.

Unabhängig vom Kontext der Calixarenchemie wurde Ligand **33** synthetisiert. In ersten Versuchen gelang durch Deprotonierung der Methylgruppe von py_3Me mit LiH und Umsetzung mit dem Elektrophil PPh_2Cl die Synthese von **33** in guten Ausbeuten. Der Ligand bildet wie die XRD-Analyse zeigt mit Eisen(II)bromid verzerrt oktaedrische, elektroneutrale Komplexe.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 7
1.1 Biochemischer Bezug 7
1.2 Biomimese von Nicht-Häm-Systemen 10
2 Allgemeiner Teil 16
2.1 Synthesen am oberen Rand des Calix[4]arens 16
2.1.1 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren 16
2.1.2 Versuche zur Überkappung des Tetraformylcalix[4]arens 19
2.1.3 Alternative Syntheseroute für pyN_4 31
2.2 Synthesen am unteren Rand des Calix[4]arens 33
2.2.1 Vierfachester des Calix[4]aren 34
2.2.2 Tetrakis(2-tosylethoxy)calix[4]aren 37
2.2.3 Versuche zur Überkappung durch Amidbildung 39
2.2.4 Versuche zur Überkappung mittels vierfachem Amidoxim 43
2.2.5 Pyridin- und Pyrimidin-Oxadiazol-Calix[4]arene 47
2.3 Komplexe mit N5- und N3P-Donoren 72
2.3.1 Mangan(II)-Komplex des pyN_4 72
2.3.2 Eisen(II)- und Nickel(II)-Komplexe des py_3MePPh_2 74
3 Experimentalteil 77
3.1 Allgemeines 77
3.1.1 $[MnBr(pyN_4)]Br$ 78
3.1.2 py_3MePPh_2 79
3.1.3 $[Fe(py_3MePPh_2)Br_2]$ 80
3.1.4 $[Ni(py_3MePPh_2)Br_2]$ 81
3.1.5 $py(CN)_4$ 81
3.1.6 $py(CH_2N)_4$ 82
3.1.7 $py(COOH)_4$ 83
3.1.8 $py(NO_2BsN)_4$ 83
3.1.9 *N*,*N*-Dibenzyl-4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-amin 84
3.1.10 2-Benzylmalononitril 85
3.1.11 $pyBz_2Aox_4$ 85
3.1.12 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butylcalix[4]aren 86
3.1.13 Calix[4]aren 87
3.1.14 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren 88
3.1.15 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren 88

3.1.16 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis((ethoxycarbonyl)-methoxy)calix[4]aren . . . 89
3.1.17 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(carboxymethoxy)-calix[4]aren . . . 90
3.1.18 Calix-Aktivester . . . 91
3.1.19 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(hydroxyethoxy)-calix[4]aren . . . 91
3.1.20 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(2-tosylethoxy)-calix[4]aren . . . 92
3.1.21 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis((3-(pyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methoxy)calix[4]aren („OxaPy ”) . . . 93
3.1.22 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis((3-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methoxy)calix[4]aren („OxaY ”) . . . 94
3.1.23 $[Fe(OxaPy)](ClO_4)_2$ . . . 95
3.1.24 $[Zn(OxaPy)](ClO_4)_2$ . . . 95
4 Zusammenfassung . . . 97
5 Ausblick . . . 101
6 Anhang . . . 104
6.1 Kristallstrukturdaten . . . 104
6.1.1 Tetraformylcalix[4]aren . . . 104
6.1.2 $py(CN)_4$ . . . 105
6.1.3 $py(COOH)_4$ . . . 106
6.1.4 $[Fe(OxaPy)](ClO_4)_2$ . . . 107
6.1.5 $[Mn(pyN_4)Br]Br$ . . . 108
6.1.6 $Fe(py_3MePPh_2)Br_2$ . . . 109
6.2 Abkürzungen . . . 110
Literatur . . . 113

1 Einleitung

1.1 Biochemischer Bezug

Etwa die Hälfte aller bekannten in der Natur vorkommenden Enzyme enthalten Metalle, die eine wichtige, meist zentrale Rolle für die Aktivität des Enzyms einnehmen. Viele dieser Metalle sind Übergangsmetalle wie Vanadium, Molybdän, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink aber auch Alkalimetalle wie beispielsweise Natrium, Kalium (Nervenleitung).
Ein prominentes Beispiel in der Bioanorganischen Chemie ist der rote Blutfarbstoff, das Hämoglobin (Hb). Hämoglobin bewerkstelligt den Sauerstofftransport in Wirbeltieren, ist selbst jedoch nicht enzymatisch aktiv. Seine Struktur besteht aus vier Untereinheiten ($\alpha_2\beta_2$), die jeweils eine Häm-Gruppe mit Eisen als Zentralion besitzen (*prosthetische Gruppe*) (Abbildung 1).[1]

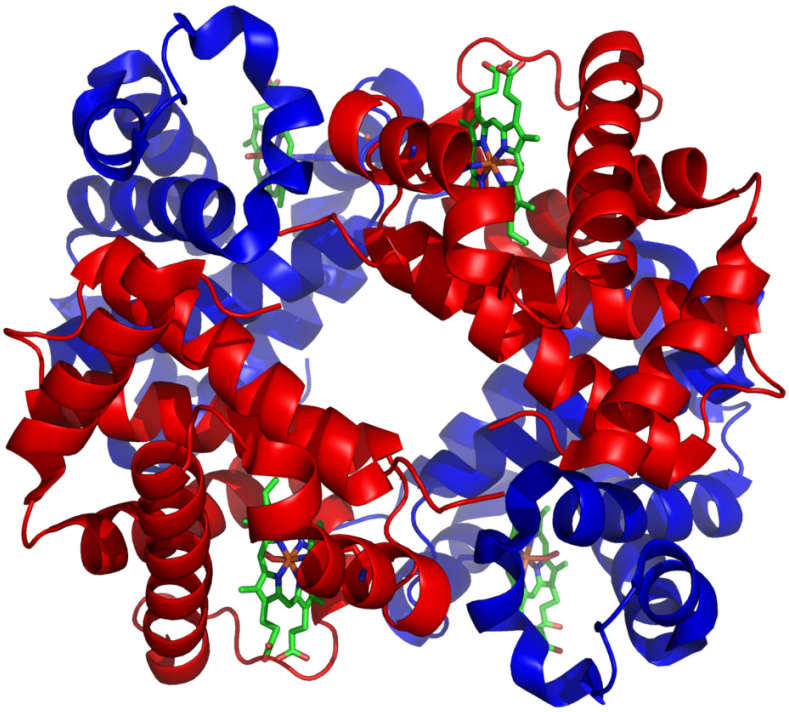


Abbildung 1: Kristallstruktur des Hämoglobins (Hb); Proteineinheiten sind im Bänder-, Häm-Einheiten im Stäbchenmodell dargestellt[2]

Die Häm-Einheit selbst kann als ein über vier Methin-Gruppen zyklisch verknüpftes Tetrapyrrol-System (Porphyrin) beschrieben werden, wobei jeweils vier Stickstoffatome der Heterozyklen eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung für das Eisenion aufspannen. Speziell im Hämoglobin findet über eine axiale Position des Eisenzentrums mit einem proximalen Histidin die Bindung zur Proteinmatrix statt, die zweite axiale Position steht der reversiblen Bindung des Sauerstoff-Moleküls zur Verfügung (Abbildung 2).

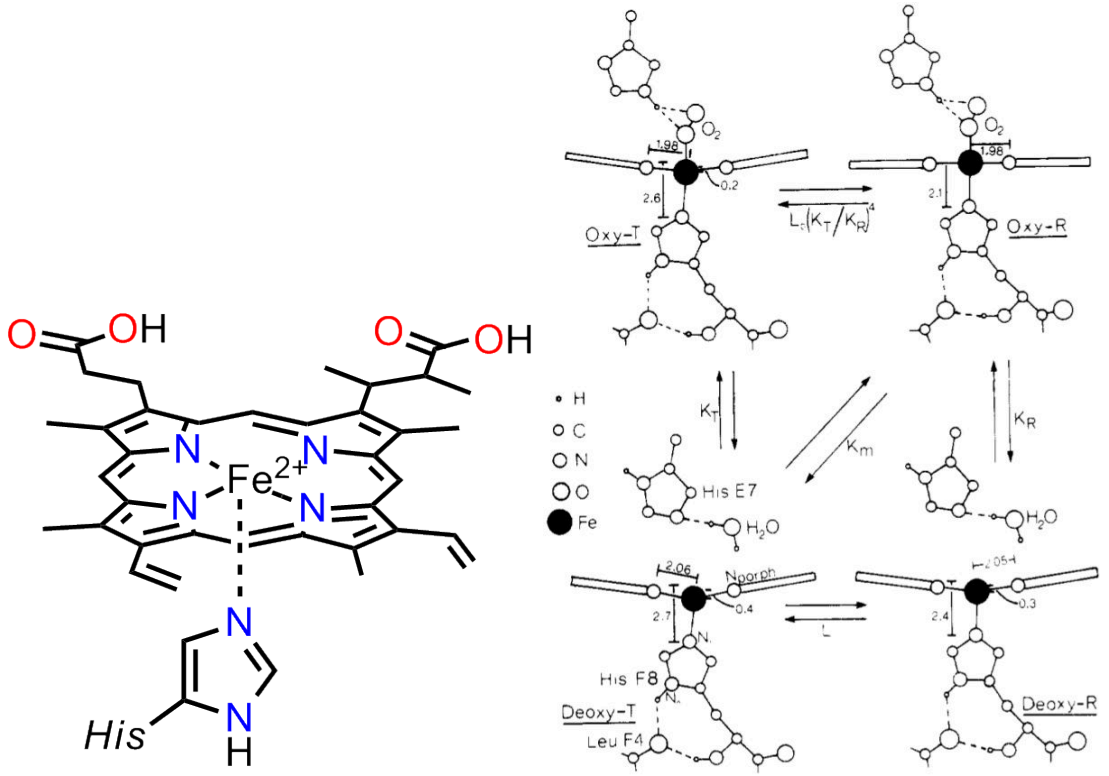


Abbildung 2: links: Koordinationsumgebung der Eisen(II)-Zentren in Desoxy-Hb, rechts: schematische Seitenansicht der Geometrieänderungen der Häm-Einheit in der α-Untereinheit des Hb bei O_2-Aufnahme und -Abgabe (Abstände in Å)[3]

Der Bindungswinkel des am Eisen η^1-gebundenen Disauerstoffs beträgt 120 °C, was auf die räumliche Ausrichtung des Elektronenpaars des bindenen Sauerstoffs zurückzuführen ist. Über Wasserstoffbrückenbindung zu einem weiteren Histidinliganden („distales Hystidin“) wird die O_2-Einheit stabilisiert und sterisch abgeschirmt. Zusätzlich bindet das distale Histidin aufgrund seines basischen Charakters freie Protonen, welche unerwünschte Autoxidationsprozesse begünstigen.

Neben den Hämproteinen gibt es noch eine weitere, große Gruppe von eisenhaltigen Verbindungen, die sog. Nicht-Häm-Proteine. Dies sind Proteine, bei denen das Eisenatom nicht von einem Porphyrin-System, sondern von anderen N-Donoren umgeben ist. Im erweiterten Sinne zählen auch Schwefelliganden dazu. Zu den häufigsten Vertretern der Eisen-Schwefel-Proteine zählen die Ferredoxine, die vor allem in der Photosynthese, Atmung und Stickstofffixierung als Elektronenüberträger fungieren. Im Falle der nichtschwefelhaltigen Eisenenzyme sind es beispielsweise Mono- und Dioxygenasen, welche unter anderem wichtig für den Fettsäurestoffwechsel und die Aminosäuresynthese sind.[1] Als Beispiel für ein natürlich vorkommendes Nicht-Häm-Eisensystem sei das Bleomycin (Blm) genannt, welches erstmals von Umezawa 1966 aus dem Bakterium *Streptomyces verticillus* gewonnen wurde und ein effektives Anti-Tumor-Mittel darstellt (Abbildung 3).[4] Seine Wirksamkeit gründet darauf, in der DNA einfache und auch Doppelstrangbrüche einzuleiten, ohne dabei mutagene Aktivität zu zeigen, im Gegensatz zu Anti-Tumor-Mitteln wie Mitomycin, Actinomycin oder Daunomycin, die ebenfalls an die DNA binden.[5]

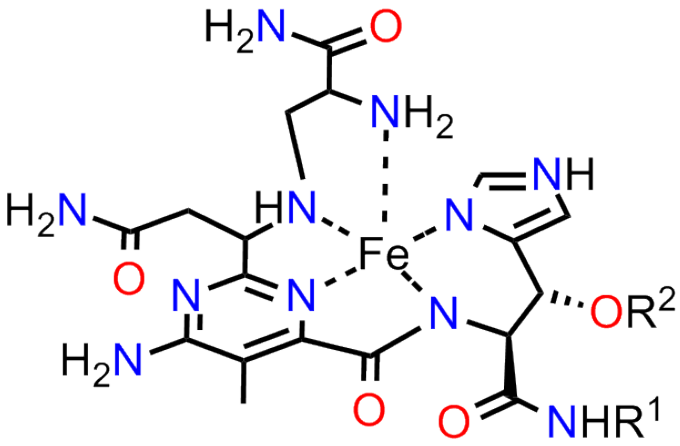


Abbildung 3: Koordinationsumgebung des Eisen(II)-Zentrums im Bleomycin, R^1: Peptid-Rest, R^2: Disaccharid-Rest

Entscheidendes Strukturemerkmal ist der Bleomycin-Eisen-Komplex, an dem das Disauerstoff-Molekül aktiviert wird. Der Eisen(II)-Kern wird hierbei zu Fe(III) oxidiert, wobei Disauerstoff in einer Ein-Elektron-Reduktion und anschließender Protonierung zum Hydroperoxid-Liganden wird. Diese aktive Spezies ist in der Lage, die DNA oxidativ zu spalten. Der Mechanismus dieser Reaktion (homo- oder heterolytischer O–O-Bindungsbruch vs. direkte Reaktion der Hydroperoxid-Spezies) ist bis dato ungeklärt.[6]

Die Häm-Einheit mit zusätzlicher axialer N-Koordination sowie Bleomycin sind in der Natur vorkommende Beispiele einer tetragonal-pyramidalen Koordinationsumgebung für ein Metallzentrum. In beiden Fällen bilden die fünf Stickstoff-Donoren an den Ecken der Pyramide eine "Koordinationskappe" aus und stabilisieren entsprechende Komplexe über den Chelat-Effekt. Die vakante apikale Position am Eisenzentrum steht für die Koordination und die damit häufig einhergehende Aktivierung kleiner Moleküle, in den obigen Beispielen molekularer Sauerstoff, zur Verfügung.
Von großem industriellen Interesse ist die katalytische Epoxidierung von Olefinen. In diesem Zusammenhang gelang Hecht und Mitarbeitern mittels eines aktivierten Fe(II)-Bleomycin-Komplexes die Sauerstoffübertragung auf ein *cis*-Olefin (stereoselektive Erzeugung des *trans*-Epoxids).[7] Auch die Aktivierung von Stickstoffmonoxid an einem Eisen-Bleomycin-Komplex wurde beschrieben.[8]
Es besteht daher grundsätzliches Interesse an der Synthese von Modellsystemen besteht, die ein solches aktives Zentrum nachahmen. Nicht-Häm-Systeme sind hierbei insofern attraktiver als Häm-Systeme, als dass sie dem Koordinationschemiker mehr Freiraum in der Ligandensynthese an sich und in der Wahl des Donorsatzes im Speziellen gewähren. Zudem ist man nicht an einem so raumgreifenden Chelator, wie es das Porphyrin-Gerüst darstellt, gebunden und kann so auf kompaktere, synthetisch leichter zugängige Systeme zurückgreifen.

1.2 Biomimese von Nicht-Häm-Systemen

Der erste Ansatz für den Nachbau des aktiven Zentrums des Bleomycins wurde 1982 von Hénichart realisiert.[9] Hierbei beschränkte man sich auf den Donorsatz und auf Derivatisierungen am Carbonyl-Seitenarm.[5, 10, 11]
Ligandensysteme mit tetragonal fünfzähniger Koordinationstasche und deren Metallkomplexe sind inzischen auf vielerlei Wegen hergestellt worden. Die Systeme erstrecken sich von gemischten Amin-Pyridin- über Imidazol-Pyridin- bis hin zu reinen Pyridin-Donorsätzen, um nur einige Beispiele zu nennen.[12–22]
Demgegenüber sind Systeme mit vorwiegend reinem σ-donor-Charakter, wie das bei Aminen der Fall ist, sehr selten. Gut untersucht ist lediglich der Eisen(II)-Hexamin-Komplex $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$.[23–25] Eisenkomplexe mit fünf Amin-Liganden konnten nie reproduziert werden und wurden bisher nur theoretisch untersucht.[26–29]
Komplexe mit einer derartigen Ligandenumgebung sollten zu einem besonders elekronenreichen Eisenzentrum führen, was eine ungewöhnliche Koordinationschemie an der freien, sechsten Koordinationsstelle erwarten lässt. Dem am nächsten kommt ein von

Grohmann entwickelter Chelator („pyN_4“, Abbildung 4) bestehend aus vier primären Aminen in äquatorialer Ebene um das Eisenzentrum mit einem Pyridin in apikaler Position.[30] Übergangsmetallkomplexe mit diesem Liganden wurden mit Kobalt, Nickel, Kupfer und Eisen isoliert und untersucht.

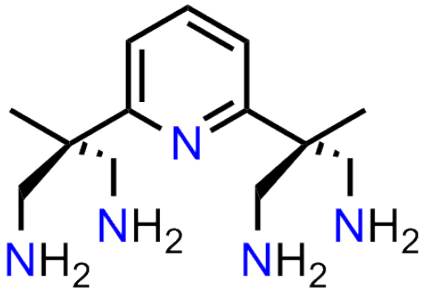


Abbildung 4: Das Tetraaminoimin-System „pyN_4“

Dass diese Komplexe ein elektronenreiches Metallion besitzen, lässt sich gut am Eisen-Carbonyl-Komplex $[(pyN_4)Fe(CO)]Br_2$ erkennen: Die Streckschwingung des CO (1959 cm^{-1}) ist sehr niedrig, was auf einen deutlichen Rückbindungsanteil in die π^*-Orbitale des Carbonyl-Liganden schließen lässt. Der entsprechende Eisen(II)-κ-N-Nitro-Komplex ist in der Lage, Alkohole zu oxidieren und somit einen 19-Valenzelektronen-Komplex $[(pyN_4)Fe(NO)]Br$ zu bilden. Er kann damit als Nitritreduktase-Modell angesehen werden.
Bemerkenswert ist der in Anwesenheit von Wasser und Methylimidazol erzeugte μ-Hydroxido-Eisen(II)-Komplex $[(pyN_4)_2Fe_2(\mu\text{-}OH)]Br(ClO_4)_2$, bei dem beide Eisenzentren nicht zu Eisen(III) oxidiert wurden (Abbildung 5).[31]

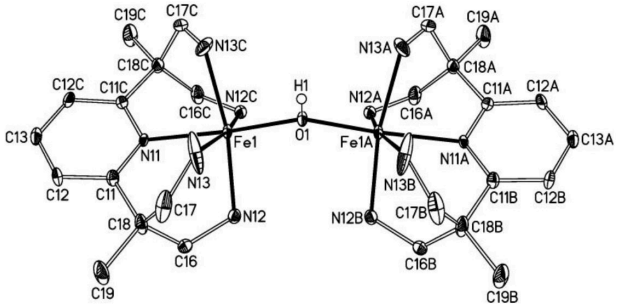


Abbildung 5: Molekülstruktur des Trikations in $[(pyN_4)_2Fe_2(\mu\text{-}OH)]Br(ClO_4)_2$

Das verwandte Fe(III)-Komplex – in Form eines linerar ausgerichteten μ-Oxo-Komplexes $[(pyN_4)_2Fe_2(\mu\text{-}O)]Br_4$ – ließ sich mittels Wasserabspaltung aus dem monomeren Eisen(III)-

Komplex $[(pyN_4)Fe(OH)](ClO_4)_2$ synthetisieren.[32]
Durch Stoßaktivierung in der Gasphase ist es gelungen, aus einem Eisen(II)-Azido-Komplex $[(pyN_4)Fe(N_3)]Br_2$ molekularen Stickstoff abzuspalten und so eine dikationische Eisen(V)-Nitrido-Spezies zu generieren (Abbildung 6).[33, 34]

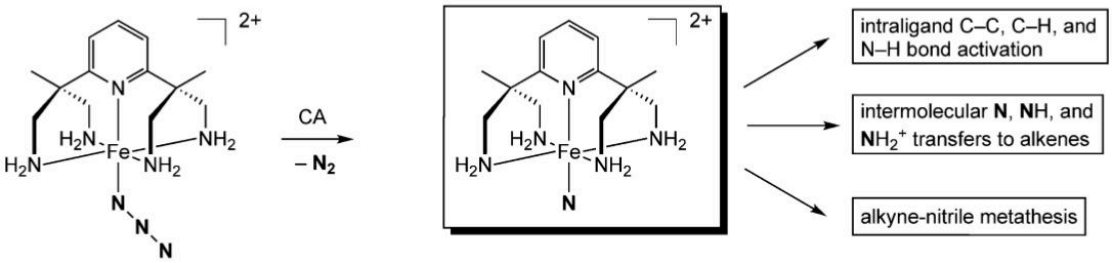


Abbildung 6: Durch Stoßaktivierung (CA) erzeugte $Fe^{V}N$-Spezies.

Diese Verbindung ist in Folgereaktion in der Lage, intramolekular C–N- und N–H-Bindungen des Chelatliganden zu aktivieren, in einer bimolekularen Reaktion eine $\langle NH \rangle$-Einheit auf ein aktiviertes Olefin zu übertragen und zeigte sogar Alkin-Nitril-Metathese-Aktivität.[35]

Calixarene, zum ersten Mal von Zinke und Ziegler 1944 synthetisiert, sind zyklische oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd (Abbildung 7).[36]

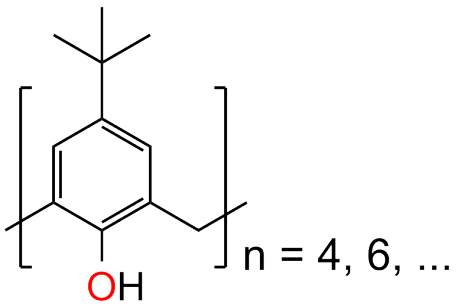


Abbildung 7: Calix[n]aren-Grundkörper

Durch Anpassung der Reaktionsbedingen, wie Temperatur und Basenkonzentration, lässt sich die Größe dieser Oligomere (Calix[n]aren, mit üblicherweise $n = 4, 6, 8$) sehr gut steuern. Bei der sogenannten *cone*-Konformation ist das Strukturmotiv eines Kelches (lat. *calix*, „Kelch“) bzw. einer reusenartigen Anordnung verwirklicht. Man spricht von der Seite mit kleinerem Durchmesser als dem *unteren Rand* (*lower rim*),

bei der gegenüberliegenden, aufgeweiteten Seite vom *oberen Rand* (*upper rim*). Dieser wohldefinierte Makrozyklus bietet ob seines vergleichbar geringen Gewichts und seiner hydrophoben Kavität besonders Supramolekular- und Koordinationschemikern Anreize im Bereich der Katalyseforschung und Enzymmimetik.Erste Schritte in Richtung „künstliches Enzym“ ging Breslow im Jahre 1970, als er einen bezüglich Deacetylierung katalytisch aktiven Metallkomplex mit einer hydrophoben Kavität, in diesem Fall Cyclohexanose, kombinierte.[37] 1989 präsentierte Gutsche, einer der Pioniere der Calixarenchemie, „a pair of speculative proposals for calixarene-derived biomimics to whet the reader's appetite to design, construct, and test other such systems“.[38]

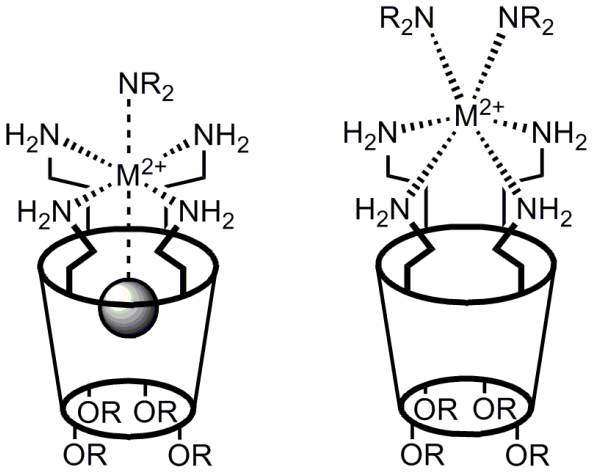


Abbildung 8: Schematische Darstellung des von Gutsche synthetisierten Calix[4]arens mit vier Stickstoff-Donor-Armen, links: die erwünschte Koordination mit der vakanten Koordinatonstelle in die Kavität weisend, rechts: die tatsächlich vorgefundene Spezies mit gesättigter Koordination

Er stellte dort ein Calix[4]aren vor, welches am oberen Rand mit vier Stickstoff-Donor-Armen derivatisiert wurde, um so ein Metallion, in Kombination mit einem fünften, apikalen Donor, oktadrisch zu koordinieren, wobei die freie Koordinationsstelle in die hydrophobe Kavität hineinragte (Abbildung 8). Diese sechste Koordinationsstelle würde folglich Platz für einen monodentaten Liganden bieten, der klein genug ist, in die Kavität durch den unteren Rand des Calix[4]arens zu gelangen. Ein System aus *p*-(2-Aminoethyl)calix[4]aren und Kobalt(II) erwieß sich allerdings gegenüber Sauerstoff als unreaktiv, was wahrscheinlich daran lag, dass aufgrund der zu geringen Starrheit der Ethylen-Einheiten sich ein Komplex bildete, der zwei freie Koordinationsstellen in *cis*-Position *außerhalb* der Reuse besaß.[39]

Eine ganze Zahl von Calixaren-Derivaten (vornehmlich Calix[4]- und [6]arene) mit terminalen Donorgruppen am unteren Rand für die Bildung von einkernigen Komplexen wurden in den darauffolgenden Jahren synthetisiert und untersucht.[40,41] Erst im Jahr 2003 gelang es Reinaud und Mitarbeitern, das Konzept eines sogenannten „überkappten Calixarens“ zu realisieren.[42] Das Grundgerüst des Moleküls bildet ein Calix[6]aren, bei dem drei der sechs ehemaligen phenolischen OH-Gruppen über eine Tris(2-aminoethyl)amin-Einheit verbunden sind (Abbildung 9).

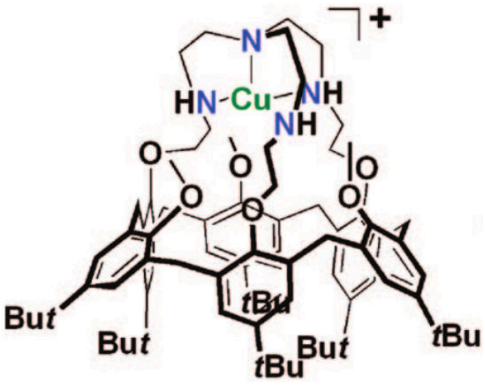


Abbildung 9: [(„Calixtren“)Cu]$^+$ von Reinaud

Dieses System bildet mit Cu(I) einkernige Komplexe. Die Mimese-Funktion bezüglich Disauerstoff-Aktivierung (einkernige Cu-Monooxygenasen) wird zur Zeit untersucht.[43–45]

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es einen noch kompakteren, vierarmigen Calix-Azakryptand zu schaffen, bestehend aus einem geeigneten Calix[4]aren und einer tetrapodalen Kappe, um letztlich Metallokavitanden zu erhalten. Einen möglicherweise hierfür geeigneten Calix[4]aren-Grundkörper synthetisierten Ungaro und Mitarbeiter. Diesen könnte man via Schiff-Basen-Kondensation mit dem „pyN_4“ -System verknüpfen.[46] Eine anschließende, selektive Reduktion der Imin-Gruppen würde zum gewünschten, vierfachen Amin führen und somit den Zugang zu einem der denkbaren Metallokavitanden eröffnen (Abbildung 10).

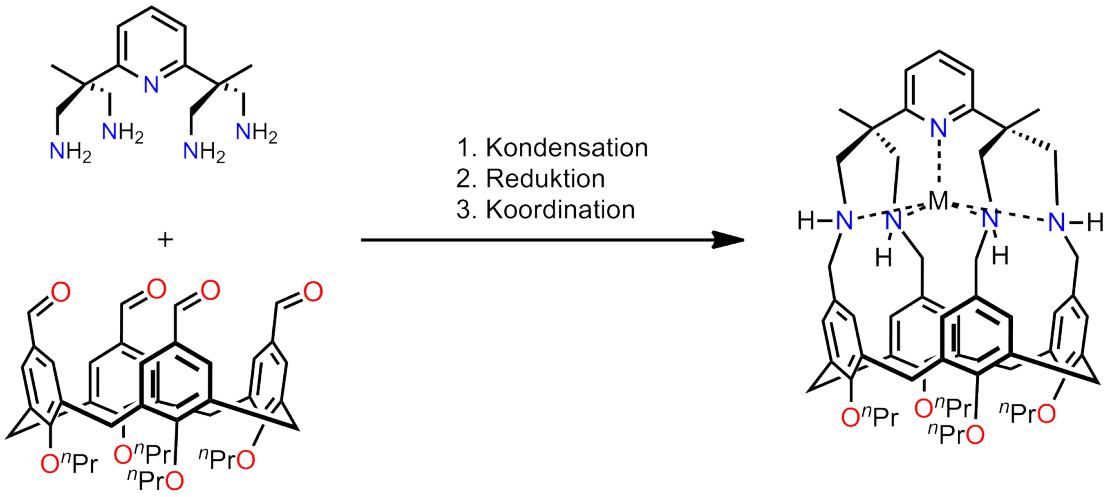


Abbildung 10: Synthesevorschlag für einen Metallokavitanden durch Verknüpfung des Tetraformylcalix[4]aren-Grundkörpers mit dem Tetraaminoimin-Liganden „pyN_4“

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthesen am oberen Rand des Calix[4]arens

2.1.1 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren

Der Calix[4]aren-Grundkörper ist über die von Dondoni und Mitarbeitern beschriebene Syntheseroute zugänglich.[46] Einen Überblick über den Verlauf der Synthese gibt Abbildung 11.

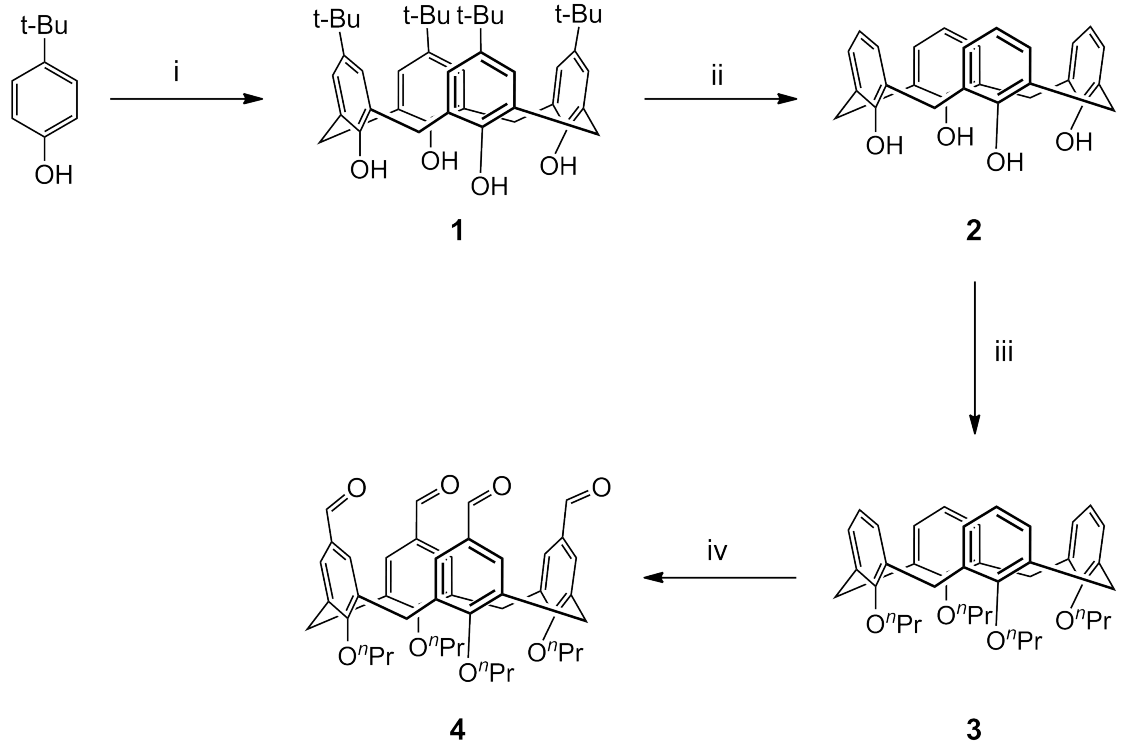


Abbildung 11: Syntheseschema von 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (**4**); (i) 1. HCHO, NaOH, 2. DPE, 300 °C; (ii) 1. $AlCl_3$, Phenol, Toluol, RT, 2. HCl, H_2O; (iii) 1. NaH, ^{n}PrI, DMF, 2. HCl, H_2O; (iv) 1. TFA, Urotropin, 125 °C, 2. HCl, H_2O.

Das käuflich erworbene 4-*tert*-Butylphenol wurde nach bekannter Synthese im ersten Schritt mit Formaldehyd und Natronlauge umgesetzt.[47] Die genaue Menge an Natronlauge ist essentiell für die Bildung des Calix[4]aren-Isomers. Abweichungen führen zu Isomeren-Gemischen höherzahliger Oligomere, was sich wiederum negativ auf die Ausbeute und die Aufreinigung auswirkt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst durch mechanisches Rühren homogenisiert, bevor es in mehreren Schritten erhitzt wurde.

Wichtig ist die Verwendung eines ausreichend großen Reaktionsgefäßes, da das Gemisch beim Erwärmen immer viskoser wurde und sich schließlich soweit aufblähte, dass es bei einem 100 g-Ansatz fast den gesamten 4 l-Rundkolben ausfüllte, bevor es wieder in sich zusammensank. Zu beachten ist weiterhin, dass man das Reaktionsgefäß entweder mit gut regelbaren Heizbändern oder unter Zuhilfenahme eines Ölbades erhitzt, da man sonst Gefahr läuft, dass das hochviskose Gemisch am Kolbeninnenrand haften bleibt und verkohlt. Bei der anschließenden Pyrolyse des entstandenen Polymers wurde der zum Austreiben des Wasserdampfes verwendetet Stickstoffstrom so eingestellt, dass die Reaktionsmischung nicht zu stark abkühlte. Temperaturen deutlich unter der Siedetemperatur des eingesetzten Diphenylethers (259 °C) führten zur bevorzugten Bildung des Oktamers. Nach Fällung erhält man das gewünschte 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butylcalix[4]aren (**1**). Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist ungeklärt.
Im nächsten Schritt wurden die vier *tert*-Butyl-Gruppen von **1** in einer „Transalkylierungsreaktion“ mit Hilfe von $AlCl_3$ entfernt und das Calix[4]aren (**2**) erhalten.
Bei der anschließenden Veretherung mit *n*-Propyliodid konnte durch Verwendung von frisch destilliertem DMF und im Vornherein vom Öl befreitem Natriumhydrid die Aufreinigung erleichtert und eine höhere Ausbeute erzielt werden. Der isolierte Feststoff ist wegen Spuren von Iod gelblich und ließ sich nur durch verlustreiches Waschen in farbloses 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren (**3**) überführen. Für den weiteren Erfolg der Synthese ist dies jedoch nicht erforderlich.
Verbindung **3** wurde mittels Duff-Reaktion mit Trifluoressigsäure und Urotropin in einen vierfachen Aldehyd, das 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]-aren (**4**), überführt. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.[46] Das Molekül besitzt in Lösung bei Raumtemperatur C_4-Symmetrie; die NMR-Spektren sind dementsprechend übersichtlich (Abbildung 12 auf der nächsten Seite). Die Wasserstoffatome der die Phenol-Einheiten verbrückenden Methylengruppen bilden ein AB-Spin-system (Resonanzen bei 4.5 und 3.3 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum). Als Sonde für Umsetzungen am oberen Rand des Calixarens können die Resonanzen der Formyl-Einheiten sowohl im ^{1}H- als auch im ^{13}C-NMR-Sprektrum (bei 9.6 bzw. 191 ppm) dienen.

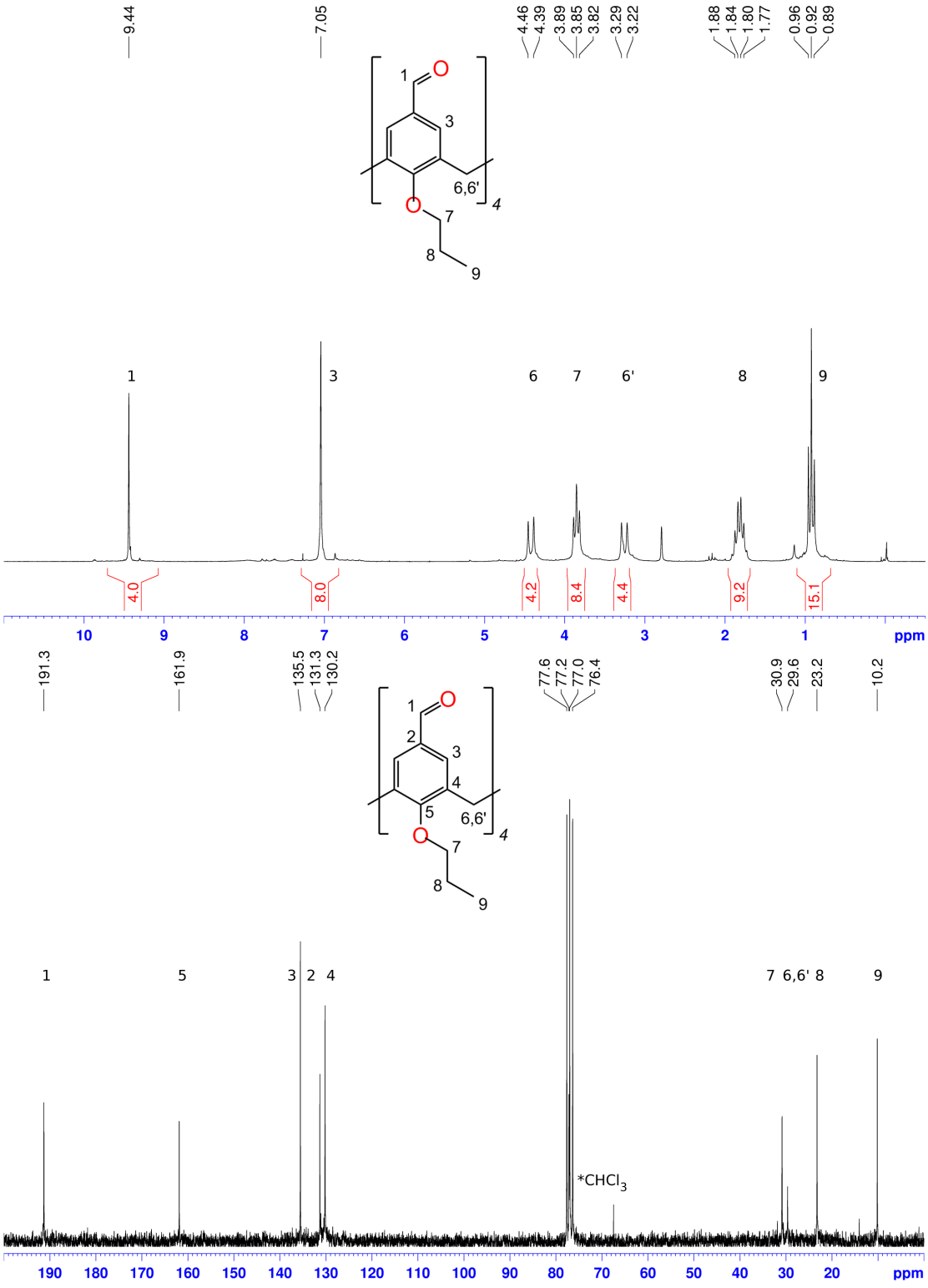


Abbildung 12: ^{1}H- (oben) und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum (unten) von **4** bei RT ([D]$CHCl_3$, 200 MHz)

Für die Röntgenstrukturanalyse konnten farblose Einkristalle aus einer Lösung von **4** in $CDCl_3$ durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur erhalten werden (s. Abbildung 13). Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und besitzt damit – im Gegensatz zum Molekül in Lösung bei Raumtemperatur – C_2-Symmetrie. Der Abstand der gegenüberliegenden Carbonyl-Kohlenstoffatome beträgt 3.451(3) bzw. 12.892(6) Å (im Mittel ca. 8.17 Å).

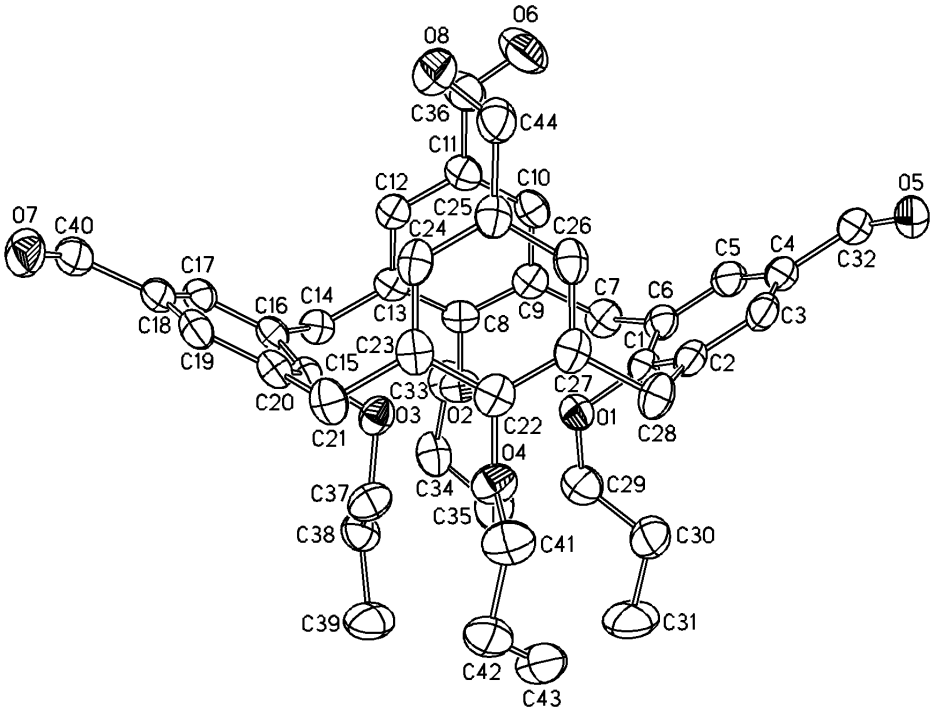


Abbildung 13: Festkörperstruktur von **4** bei 150 K (50 %-Wahrscheinlichkeitsellipsoide, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

2.1.2 Versuche zur Überkappung des Tetraformylcalix[4]arens

Erste Versuche, das Calixaren **4** mit einer „Koordinationskappe“ zu versehen, wurden bereits 2005 in Zusammenarbeit mit Botana und Mendoza durchgeführt.[48]
Wie Grohmann und Mitarbeiter zeigten, ist 2,6-Bis(1',3'-diamino-2'-methylprop-2'-yl)-pyridin („pyN_4“) in der Lage, SCHIFF-Basen zu bilden.[49, 50] So erhielt man aus einer

Reaktion des Tetraamins pyN_4 (**5**) mit zwei Äquivalenten des Dialdehyds 2,6-Diformyl-4-methylphenol (**6**) in MeOH und zwei Äquivalenten HBr unter Rückfluss durch Schiff-Basen-Kondensation den Tetramakrozyklus **7** (Abbildung 14).

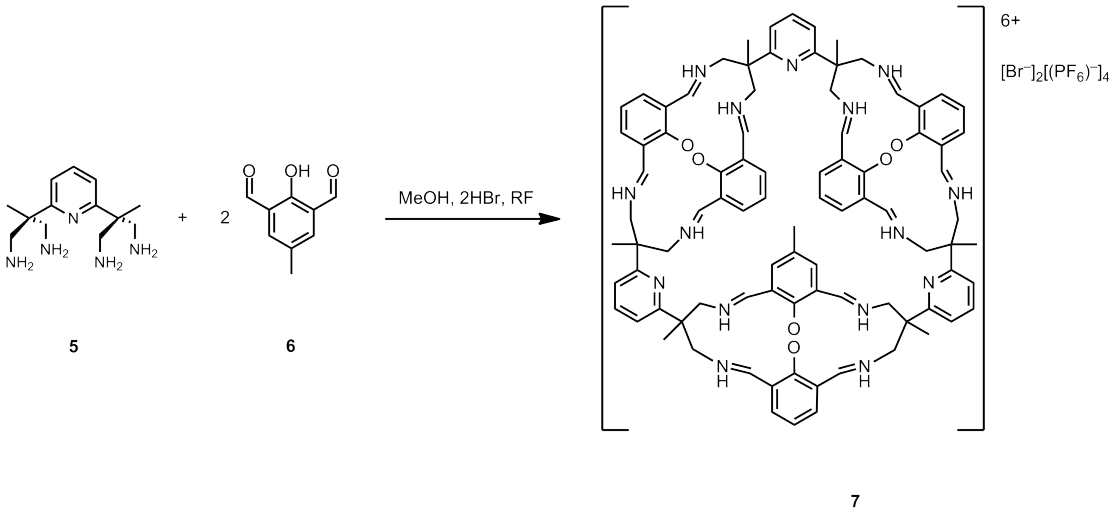


Abbildung 14: Reaktion des Tetraamins **5** mit Dialdehyd **6** zum SCHIFF-Basen-Makrozyklus **7**

Es lag folglich nahe, auf ähnliche Weise das vierfache Amin **5** mit dem Tetraformylcalixaren **4** zu verknüpfen zu versuchen. Nach der Umsetzung in Acetonitril bei Raumtemperatur wurde im ESI-Massenspektrum eine einfach geladene Spezies mit einer Masse von 1135.8 g/mol und nicht wie erwartet die vierfache SCHIFF-Base (884.5 g/mol) detektiert. Ein FT-IR-Spektrum (KBr-Pressling) zeigte im Bereich von 1700 bis 1650 cm^{-1} weder die Banden für die Streckschwingungen der Carbonyl-Einheiten des Edukts, noch die von Iminen. ^{1}H-NMR–spektroskopische Untersuchungen ergaben für die phenolischen Protonen von **4** zwei unterschiedliche Resonanzen. Aus NOESY-NMR-Experimenten ergab sich, dass sich in räumlicher Nachbarschaft des jeweils einen phenolischen Wasserstoffatoms ein weiteres befand. Dies ließ den Schluss zu, dass sich ein Bisdiaminal (**8**), bestehend aus zwei Einheiten **5** und einer Calixaren-Einheit **4** gebildet haben könnte (Abbildung 15 auf der nächsten Seite). Das Bisdiaminal besitzt am Kohlenstoffatom der ehemaligen Formyl-Einheit ein Wasserstoffatom (Methingruppe), welches sich räumlich näher an einem aromatischen Wasserstoffatom des Calixarens befindet, mit diesem interferiert und somit die Verschiebung der Resonanz im ^{1}H-NMR-Spektrum bewirkt. Bestätigt wurde die die Existenz des Bisdiaminals durch die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls der Verbindung **8**.

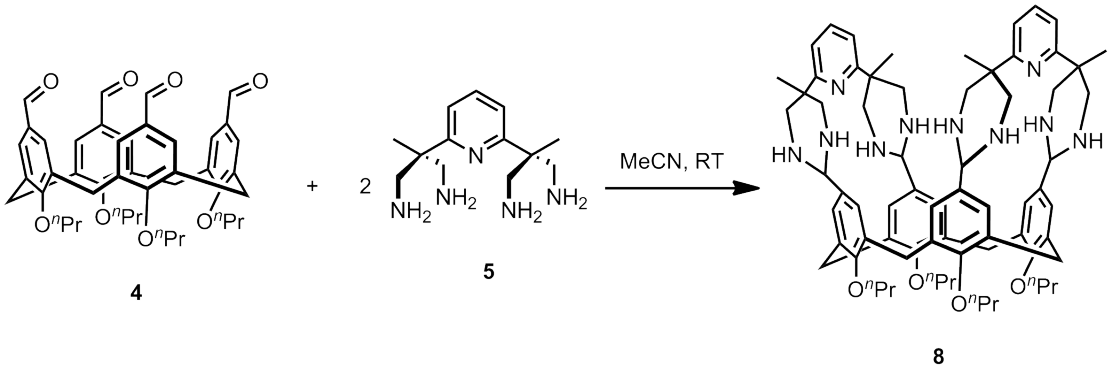


Abbildung 15: Reaktion von **5** mit Calixaren **4** in Acetonitril zum Bisdiaminal **8**

An diese Arbeiten angelehnt, wurde eine analoge Reaktion unter anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt, um so eine vierfache SCHIFF-Base im Verhältnis 1:1 der Edukte zu erhalten.
Eine 1:1-Mischung von **4** mit **5** in MeOH wurde 24 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Es fiel ein farbloser, schwerlöslicher Feststoff in Ausbeuten um die 60 % aus, der leidlich löslich in chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE) ist. Erste Hinweise auf die Strukur der Verbindung gab ein hochauflösendes ESI-Massenspektrum. Die Masse 902.5 g/mol lässt sich einer Verbindung zuordnen, die entweder das dreifache Imin **9** darstellt oder aber das gewünschte vierfache Imin **10** (884.2 g/mol), zusammen mit einem Molekül Wasser (Abbildung 16 auf der nächsten Seite).
NMR-Spektren sind aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz schwer interpretierbar. So sind im ^{1}H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ bei 9.3 und 8.9 ppm zwei Resonanzen zu erkennen, die zum einen Formyl-Protonen, zum anderen Protonen einer Imin-Einheit zugeordnet werden können (Resonanz für das Proton der Formyl-Einheit von **4** bei 9.4 ppm). Gestützt wird die Annahme eines Moleküls mit drei Imin-Gruppen durch IR-Messungen. Die Banden eines IR-Spektrums in KBr bei 1695 und 1646 cm^{-1}lassen sich Streckschwingungen einer Carbonyl- bzw. einer Imin-Einheit zuordnen. Die Streckschwinungsbande der Formyl-Einheit des Edukts **4** befindet sich bei 1690 cm^{-1}.
Längere Reaktionszeiten führten zu keiner Änderung der Ergebnisse. Die Wahl der Lösungsmittel grenzte sich aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Edukte auf wenige ein. So wurde die Reaktion neben MeOH noch in EtOH, TCE und Pyridin durchgeführt, jedoch ohne nennenswerten Erfolg: Im günstigsten Fall konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden, der vergleichbare analytische Daten wie bei Umsetzung in MeOH lieferte.

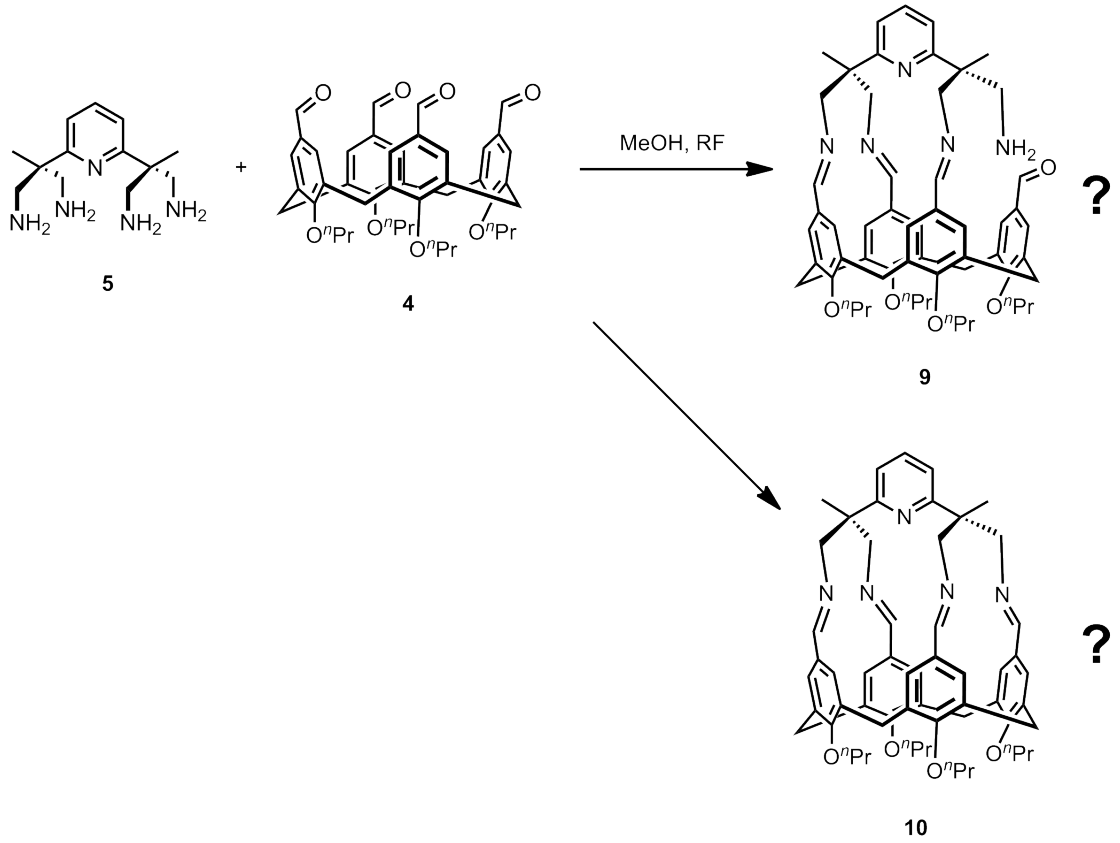
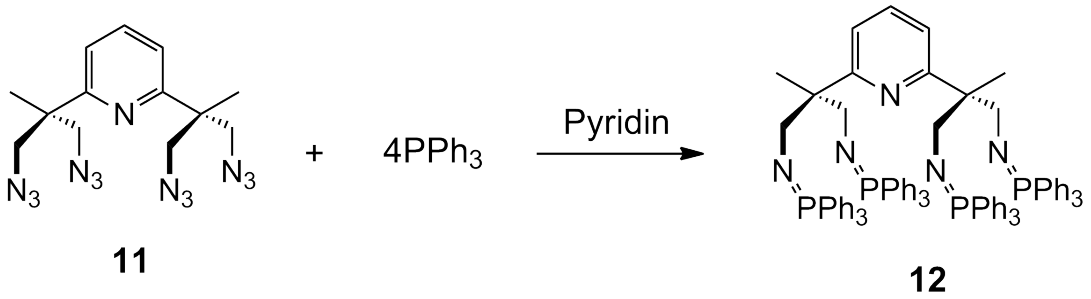


Abbildung 16: Reaktion von **4** mit **5** in MeOH und mutmaßliche Produkte

Daraufhin wurde versucht, den „Templat-Effekt“ zu nutzen. Die Überlegung war, das Tetraamin **5** mit einem Metallsalz vorzukoordinieren, sodass die vier Amin-Funktionen für die Kondensation mit dem Calix[4]aren **4** schon räumlich ausgerichtet sein würden. Die Umsetzung einer methanolischen Lösung äquimolarer Mengen von **5**, **4** und $NiCl_2$ führte allerdings zu keiner Änderung des Ergebnisses.
Eine weiterer Versuch bestand in der Umsetzung in einem Mikrowellenreaktor. Unter Rühren wurden äquimolare Mengen von **5** und **4** in Methanol in einem Bombenrohr auf bis zu 85 °C erhitzt. Bei 100 W Leistung wurde ein Druck von bis zu 17 bar erreicht. Die Analytik des resultierenden farblosen Feststoffs lieferte zu den vorhergehenden Versuchen identische analytische Daten.
Ein Zwischenprodukt der Synthese von **5** ist das sog. Tetraazid „py$(N_3)_4$“ **11**, welches durch Staudinger-Reduktion in das vierfache Amin überführt wird. Die Umsetzung erfolgt hierbei mit Triphenylphosphan in Pyrdidin und anschließender wässriger Aufarbeitung mit Ammoniak. Verzichtet man jedoch auf die wässrige Aufarbeitung, lässt sich

das vierfache Iminophosphoran **12** isolieren (Abbildung 17).



11 **12**

Abbildung 17: Umsetzung des Tetraazids **11** mit Triphenylphosphan zum vierfachen Iminophosphoran **12**

Iminophosphorane oder auch Phosphazene reagieren – ähnlich wie Phosphorylide bei der WITTIG-Reaktion – mit Carbonylen. Dementsprechend wir die Reaktion als „Aza-WITTIG-Reaktion“ bezeichnet.[51] Der allgemeine Mechanismus ist in Abbildung 18 skizziert. Der Mechanismus gleicht dem der WITTIG-Reaktion, beinhaltet wie diese cyclische Übergangszustände und führt zur Bildung von Phoshpanoxid und einem Imin.

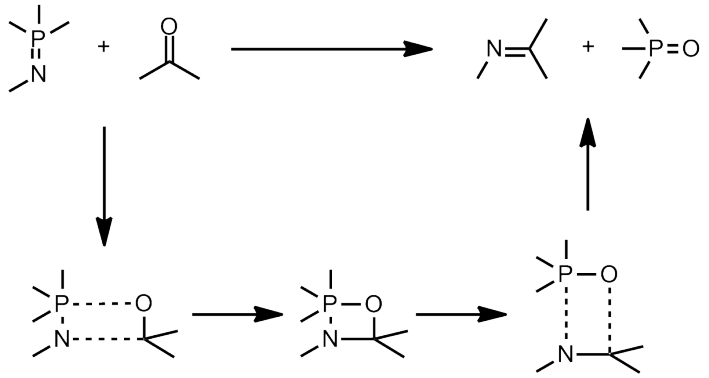


Abbildung 18: Allgemeiner Mechanismus der Aza-WITTIG-Reaktion

Die Reaktion des vierfachen Iminophosphorans **12** mit Tetraformylcalixaren **10** in einem Lösungsmittelgemisch aus DCM und Pyridin unter Rückfluss ließ im HR-ESI-Massensprektrum eine Spezies der Masse 1162.60 g/mol erkennen. Sie lässt auf eine Verbindung mit drei Iminfunktionen schließen und gleicht damit, bis auf die Iminophosphoran-Einheit anstelle des Amins, Strukur **9** .
Dass die Bildung eines Imins an der vierten Aminfunktion aus sterischen Gründen ungünstig ist, lässt sich durch eine einfache Kraftfeldrechnung (UFF) mit Hilfe des Programm

AVOGADRO abschätzen.[52, 53] Der Abstand zwischen dem Amin- und Aldehydfunktion beträgt nach dreifacher Kondensation im relativ starren Molekül 4 Å (Abbildung 19). Im Stabmodel ist gut zu erkennen, dass nach drei Kondensationsschritten der Pyridinring auf einer gedachten Ebene am oberen Randes der Calixareneinheit nicht mehr aufrecht steht, sondern zur Ebene hin gekippt ist. Das hat zur Folge, dass sich die vierte Amingruppe von der vierten Formyl-Einheit räumlich entfernt. Der letzte Kondensationsschritt zur vollständigen Überkappung würde dem System eine erhebliche Spannung verleihen.

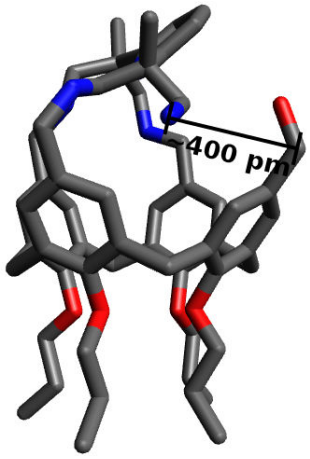
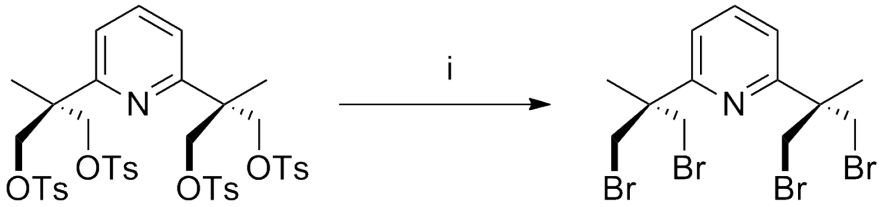


Abbildung 19: Stabmodel des dreifachen Imins **9**

Um einem zu gespannten System entgegenzuwirken, wurde die Idee verfolgt, zusätzliche Methylengruppen zwischen den Amin-Einheiten und dem tertiären C-Atom der *neo*-Pentyl-Einheit des pyN_4-Gerüsts einzuführen. Durch eine derartige „Kettenverlängerung“ der Alkyl-Einheiten ist eine höhere Flexibilität der Amin-Nukleophile für die Kondensation zu erwarten.
Als Ausgangssubstanz für die Einführung einer Methylen-Einheit diente ein Zwischenprodukt der pyN_4-Darstellung, das Tetratosylat **13**. Geplant war, durch Substitution der vier Tosyl-Gruppen mit Cyanid-Gruppen und anschließende Reduktion des entstandenen Tetranitrils ein vierfaches Amin zu erzeugen, das nun an vier Positionen im Vergleich zu Verbindung **5** eine zusätzliche Methylen-Einheit aufweist.
Obschon eine nukleophile Substitution am Neopentylgerüst im Allgemeinen als „synthetically useless“ [54] bezeichnet wird, konnten Grohmann und Mitarbeiter zeigen, dass sie an diesem System doch möglich ist: Bei der Umsetzung des Tetratosylats **13** mit LiBr in DMSO konnte das vierfache Bromid **14** sogar in quantitativer Ausbeute isoliert werden (Abbildung 20).[55] Bei analogen Versuchen mit LiCN in DMSO mit bis zu 20-fachen

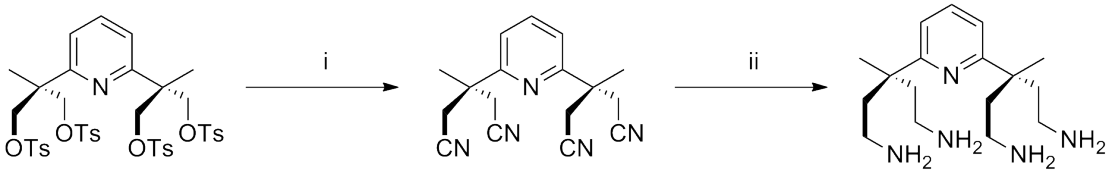
Überschuss des Reaktanden konnte jedoch kein vierfach substituiertes Produkt isoliert werden.



13 **14**

Abbildung 20: Synthese des Tetrabromids „pyBr$_4$“ **14**; (i) LiBr, DMSO, 70 °C, 72 h

Die Darstellung des vierfachen Nitrils stellte sich somit als Herausforderung dar. Die schließlich erfolgreiche Synthese ist in Abbildung auf dieser Seite skizziert. Verbindung **13** wurde mit 16 Äquivalenten KCN in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Ethanol suspendiert und am Rückfluss erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde Ethanol vom bräunlichen Reaktionsgemisch abdestilliert, die wässrige Phase mit DCM extrahiert, die organische Phase filtriert und das Lösungsmittel fast vollständig entfernt. Nach Waschen des entstandenen farblosen Feststoffs mit kaltem Chloroform konnte das gewünschte Produkt **15** in 30 %-iger Ausbeute erhalten werden.
Ein alternativer Syntheseweg ist die Umsetzung von **13** mit 16 Äquivalenten KCN in absolutiertem Acetonitril während sieben Tagen Rückfluss. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gleicht der der vorherigen Synthese. Die Ausbeute betrug jedoch hierbei lediglich 20 %. Die Darstellung von **15** aus dem Tetrabromid **14** durch Substitution (unter anderem mit AgCN) war nicht möglich.



13 **15** **16**

Abbildung 21: Synthese des Tetraamins „py(CH$_2$N)$_4$“ **16**; (i) KCN, EtOH/H$_2$O, RF, 2 d; (ii) 1. THF, BMS-Cl, RF, 24 h, 2. HCl, MeOH, EtOH, RF

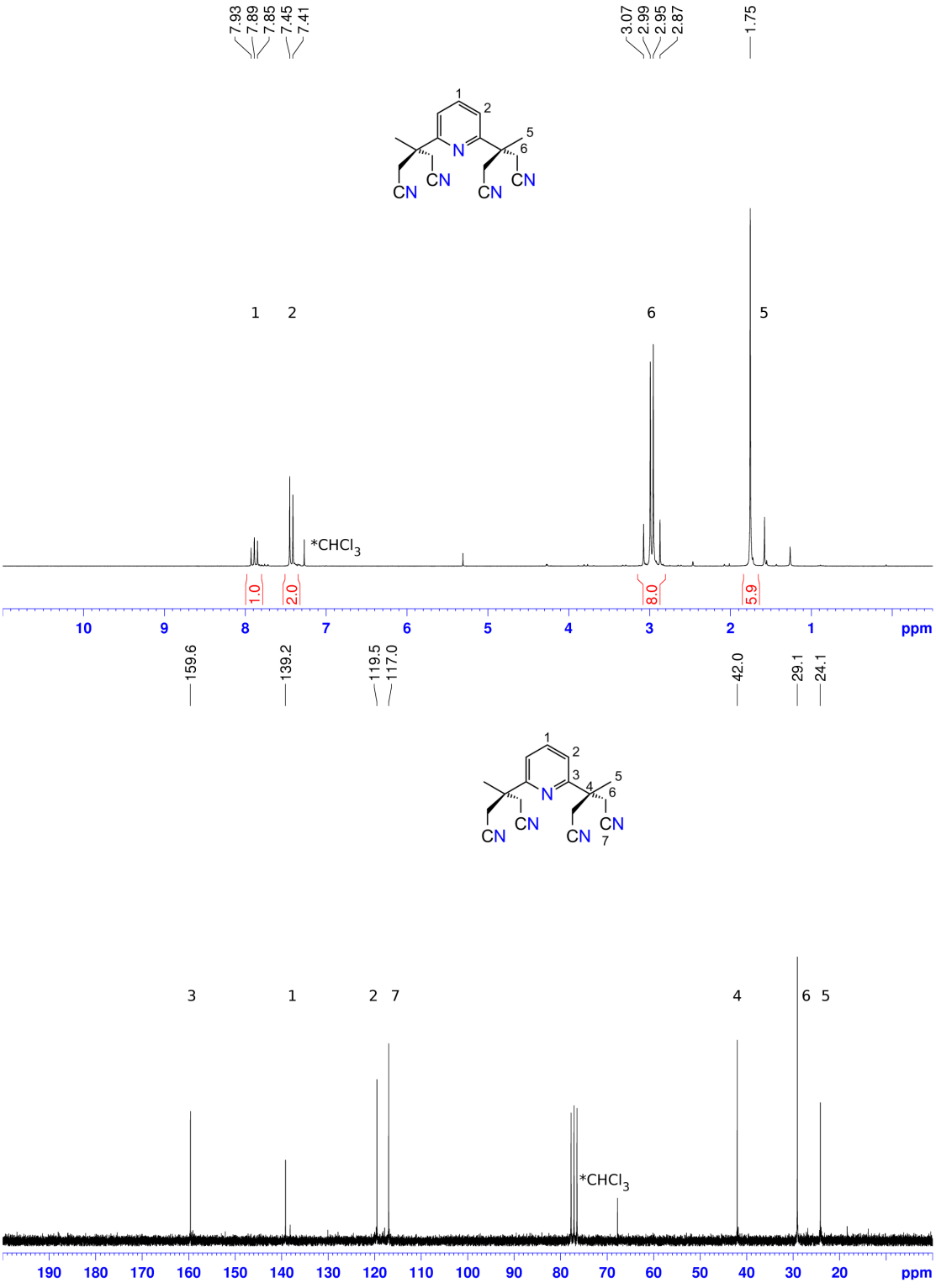


Abbildung 22: ^{1}H- (oben) und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum (unten) von **15** bei RT ([D]$CHCl_3$, 200 MHz)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **15** sind bei 7.89 (Triplett) und 7.43 ppm (Dublett) die Resonanzen der aromatischen Protonen des Pyridinrings zu erkennen (Abbildung 22 oben). Die Signale bei 2.97 ppm lassen auf ein AB-System für die Methylenprotonen schließen. Die Resonanz bei 1.75 ppm ist den beiden Methylgruppen zuzuordnen. Im ^{13}C-NMR-Spektrum befindet sich im tiefen Feld neben den Resonanzen der Kohlenstoffatome des Pyridinrings (159.6, 139.2 und 119.5 ppm) noch das Signal der Kohlenstoffatome der vier Nitril-Einheiten (117 ppm). Im hohen Feld sind die Resonanzen des quartären Kohlenstoffatoms der Neopentyleinheit bei 42.0 ppm, die der Methylenkohlenstoffatome bei 29.1 ppm und die der Kohlenstoffatome der beiden Methylgruppen bei 24.1 ppm zu finden (Abbildung 22 auf der vorherigen Seite unten). Das IR-Spektrum von **15** zeigt die charakteristische Bande der ν(C≡N)-Schwingung der Nitrilgruppen bei 2244 cm^{-1}. Farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung von **15** in $CHCl_3$ durch langsames Verdampfen erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstrukur von **15** ist mit Nummerierungen in Abbildung 23 dargestellt.

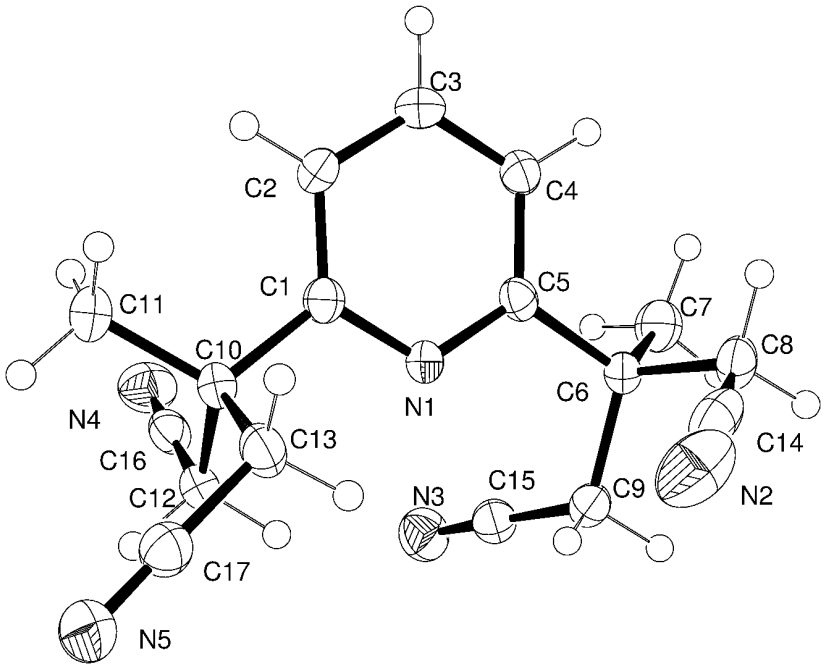


Abbildung 23: Festkörperstruktur von **15** bei 150 K (50 %-Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

Die Abstände der Kohlenstoffatome der Nitrileinheiten zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen der Methylengruppen liegen mit den Werten von 1.463(2) bis 1.4687(16) Å im üblichen Bereich. Die Kohlenstoffatome mit direkter Bindung zu C6 bzw. C10 spannen nahezu reguläre Tetraeder auf, wobei sich die Bindungslängen von 1.5262(16) bis 1.5519(17) Å erstrecken. Die beiden Tetraeder sind deutlich zueinander verdreht, was sich durch die entsprechendenden Diederwinkel von 11.0(3) ° (C2–C1–C10–C11) bzw. 45.9(2) ° (C4–C5–C6–C7) ausdrückt.

Die Synthese des Tetraamins **16** erfolgte unter Schutzgasatmosphäre durch Umsetzung des Tetranitrils **15** mit mit einem Überschuss Monochlorboran-Dimethylsulfid (BMS-Cl) in THF bei 80 °C. Nach 24 Stunden wurde die Reaktionsmischung eisgekühlt und im leichten Stickstoff-Gegenstrom mit methanolischer HCl-Lösung versetzt. Die Lösungsmittel und die entstandenen Methylborate wurden im Feinvakuum entfernt, wobei nach weiterer Extraktion mit Hilfe von Ethanol die Verbindung **16** als farbloser, sehr hygroskopischer Feststoff anfiel.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **16** befinden sich die Resonanzen der aromatischen Protonen des Pyridinrings bei 7.84 (Triplett) und 7.40 ppm (Dublett) (Abbildung auf der nächsten Seite oben). Die Signale im aliphatischen Bereich von 2 bis 3 ppm sind einem ABXY-Spinsystem der Methylengruppen mit insgesamt 16 Protonen zuzuordnen (s. Vergrößerung des Bereichs in Abbildung auf der nächsten Seite oben). Die vier Signale sind jeweils Dubletts von Tripletts mit den Kopplungskonstanten ^{2}J von 4.4 bis 4.7 Hz und ^{3}J von 6.3 bis 6.4 Hz. Die sechs Methyl-Protonen ergeben ein Singulett bei 1.51 ppm. Signale der Amin-Protonen sind im protischen Lösungsmittel nicht zu erkennen. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum der Substanz in [D_6]DMSO weist jedoch diese als breite Resonanz bei ca. 1 ppm auf. Durch Zugabe von D_2O verschwindet das Signal vollständig. In NMR-Spektren von **16** in chlorierten Lösungsmitteln sind nach wenigen Minuten zusätzliche Signale zu erkennen, was auf eine Reaktion der Substanz mit dem Lösungsmittel hindeutet. Ähnliches wurde bereits beim Tetraamin **5** beobachtet.

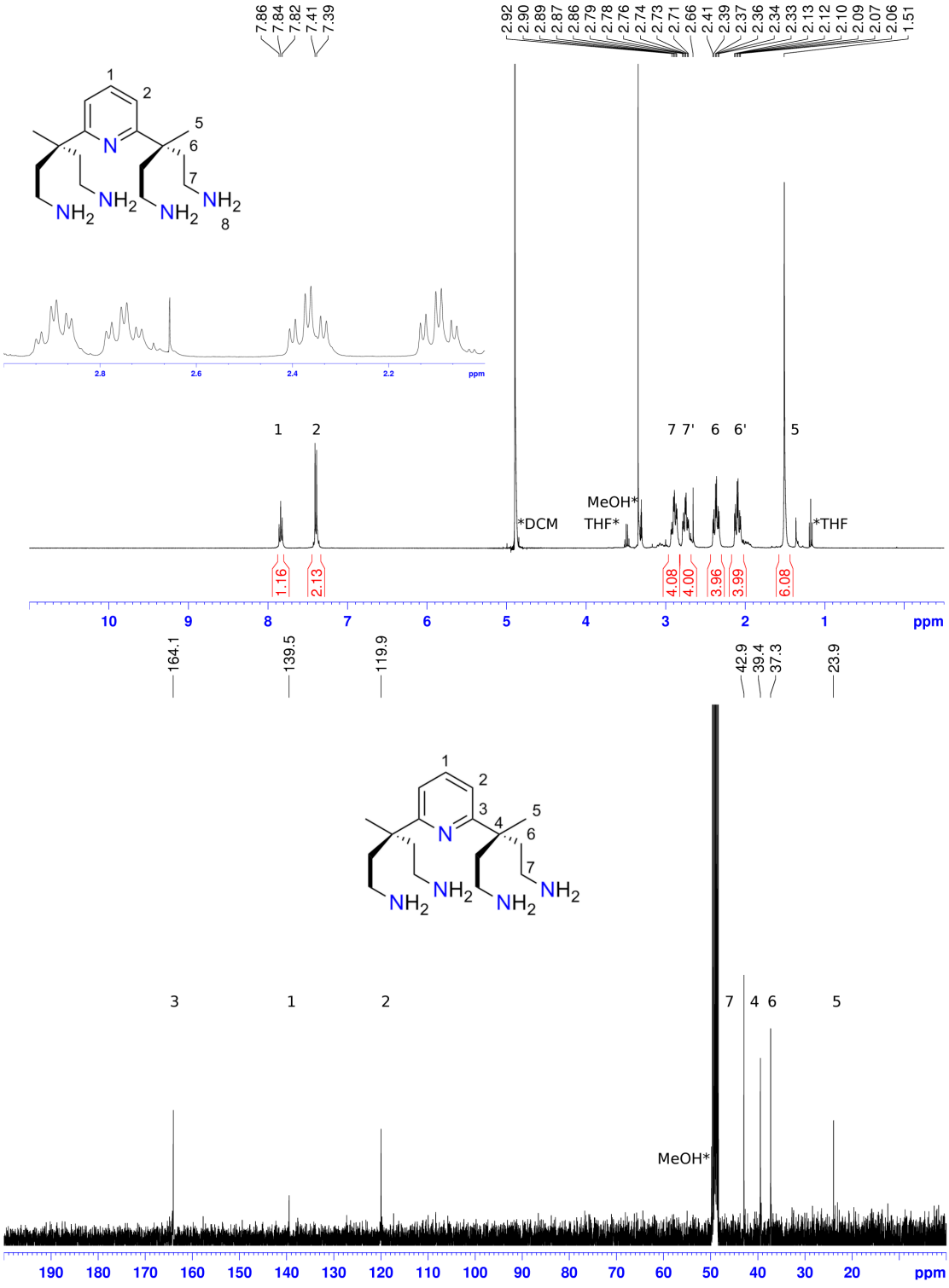


Abbildung 24: ^{1}H- (oben) und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum (unten) von **16** bei RT ([D$_4$]MeOH, 200 MHz)

Das ^{13}C-NMR-Spektrum bestätigt die erfolgreiche Reduktion zum vierfachen Amin **16** (Abbildung auf der vorherigen Seite unten). Die Resonanz der Kohlenstoffatome der Nitril-Einheiten bei 117 ppm ist verschwunden. An Stelle dessen befindet sich im Hochfeld-Bereich ein zusätzliches Signal für die vier Kohlenstoffatome der entstandenen Methylen-Einheiten bei 37.3 ppm. Deutlich tieffeld-verschoben gegenüber Verbindung **15** ist die Resonanz der beiden aliphatischen quartären Kohlenstoffatome (39.4 ppm). Da für die Messungen verschiedene Lösungsmittel für das Edukt **15** und das Produkt **16** verwendet werden mussten, ist ein absoluter Vergleich allerdings nicht möglich.
Versuche der Umsetzung der Verbindung **15** zu **16** mit anderen gängigen Reduktionsmitteln wie bpsw. $LiAlH_4$, $NaBH_4$ und Super-Hydrid® zeigten entweder keinerlei Reaktion oder führten zur Zersetzung des Edukts.

Mit dem Tetraamin **16** wurden analoge Versuche wie mit **5** zur Überkappung des Tetraformylcalix[4]arens **4** durchgeführt (Abbildung 25). Wie in den vorhergehenden Versuchen konnte bei einer Reaktion eines 1:1-Gemisches von **16** mit **4** in Methanol am Rückfluss ein farbloser, schwerlöslicher Feststoff isoliert werden. Hochauflösende ESI-Massenspektren legen die Existenz der Verbindung **19** mit einer Masse von 958.3 g/mol nahe.

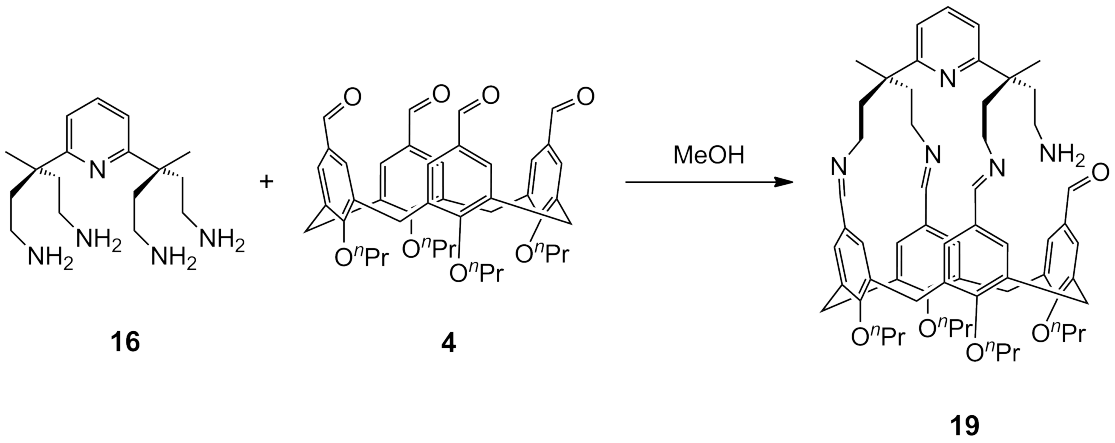


Abbildung 25: Reaktion von **4** mit **16** in MeOH

FT-IR-Spektren in KBr bestätigen den Befund, dass nicht alle vier Amin- mit den vier Formyl-Einheiten kondensiert sind: Banden bei 1692 cm^{-1} und 1643 cm^{-1} für die Streckschwingung der Carbonyl-Gruppe und der Imin-Gruppen (Abbildung auf der nächsten Seite). Es konnte somit auch auf diesem Wege keine vollständige Überkappung bewirkt werden.

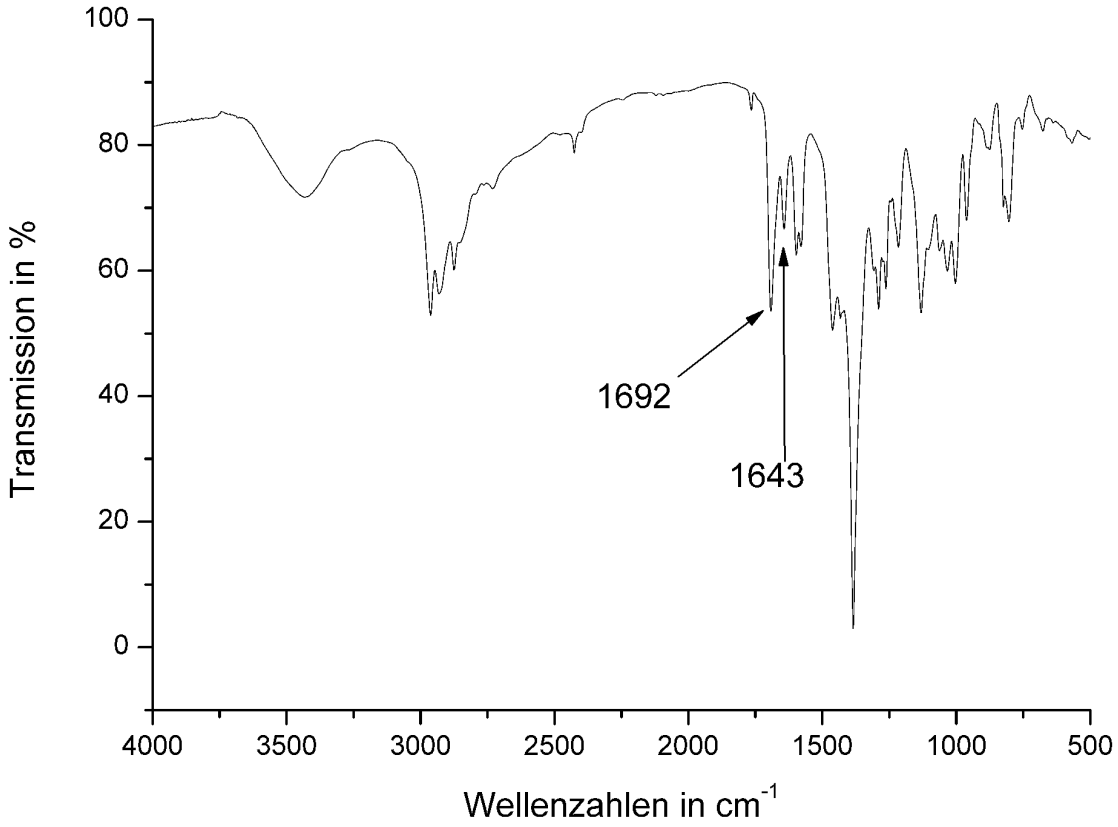


Abbildung 26: FT-IR-Sprektrum von Verbindung **19** in KBr

2.1.3 Alternative Syntheseroute für pyN_4

Die Darstellung des Liganden pyN_4 **5** erfolgt aus 2,6-Diethylpyridin in einer sehr aufwendigen, mehrstufigen Synthese.[56] Eine elegante Abkürzung, um das gewünschte Produkt zu erhalten, war daher erstrebenswert.
Im Arbeitskreis Grohmann wurde im Zuge eines anderen Projektes von John Boyd die Verbindung **17** synthetisiert. Durch Reaktion des Tetranitrils **17** mit Hydroxylamin erhält man das vierfache Amidoxim „$py(NH_2NOH)_4$“ **18**, welches interessante Komplexe mit Co^{2+}- und Ni^{2+}-Metallkationen bildet (Abbildung 27).[57]

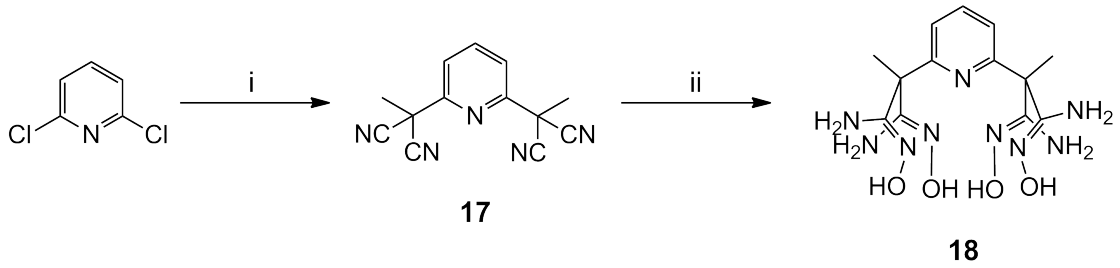


Abbildung 27: Synthese des Tetraamidoxims „py($NH_2NOH)_4$“ **18**; (i) 1. THF, LiH, $CH_3CH(CN)_2$, RT, 2. TMEDA, 80 °C, 24 h, 3. MTBE, NH_4Cl/H_2O; (ii) NH_2OH, EtOH, H_2O

Ausgehend vom Tetranitril **17** ist die Synthese von pyN_4 durch Reduktion, wie bei Verbindung **15** mit BMS-Cl, in quantitativer Ausbeute möglich (Abbildung 28). Die analytischen Daten von Verbindung **5** stimmen mit denen der etablierten Darstellungsmethode überein. Die Gesamtausbeute über beide Stufen ist mit 80 % sehr gut. Der zweite Schritt wurde bisher nur mit 100 mg Edukt durchgeführt, weswegen das Hochskalieren dieser Synthese noch aussteht.

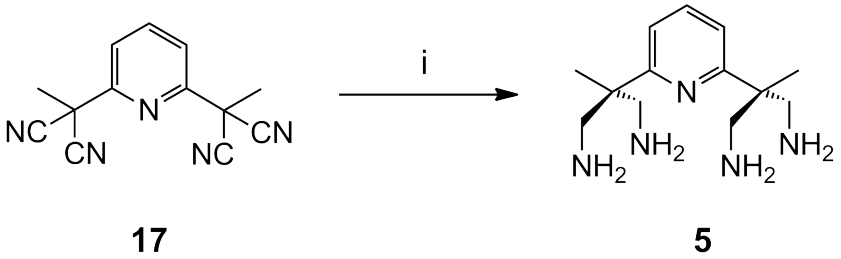


Abbildung 28: Alternativer Syntheseweg für pyN_4 **5**; (i) 1. THF, BMS-Cl, RF, 24 h, 2. HCl, MeOH, EtOH, RF

2.2 Synthesen am unteren Rand des Calix[4]arens

Die Syntheseversuche am oberen Rand des Calix[4]arens führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Der Hauptgrund dafür ist in der sterischen Hinderung für eine vollständige Überkappung zu sehen: Der vierte von insgesamt vier Verknüpfungsschritten konnte selbst bei einem vermeintlich weniger gespannten Zielmolekül (Abbildung 25 auf Seite 30) nicht vollzogen werden.
Die meisten Synthesen an Calixarenen beziehen sich auf Derivatisierungen am unteren Rand. Dies ist vor allem der leichteren Zugänglichkeit der Hydroxy-Einheiten im Vergleich zu den *tert*-Butyl-Einheiten geschuldet. Zudem ist durch die Sperrigkeit der *tert*-Butyl-Einheiten die Ausbildung von Konformationsisomeren deutlich gehindert (Abbildung 29).

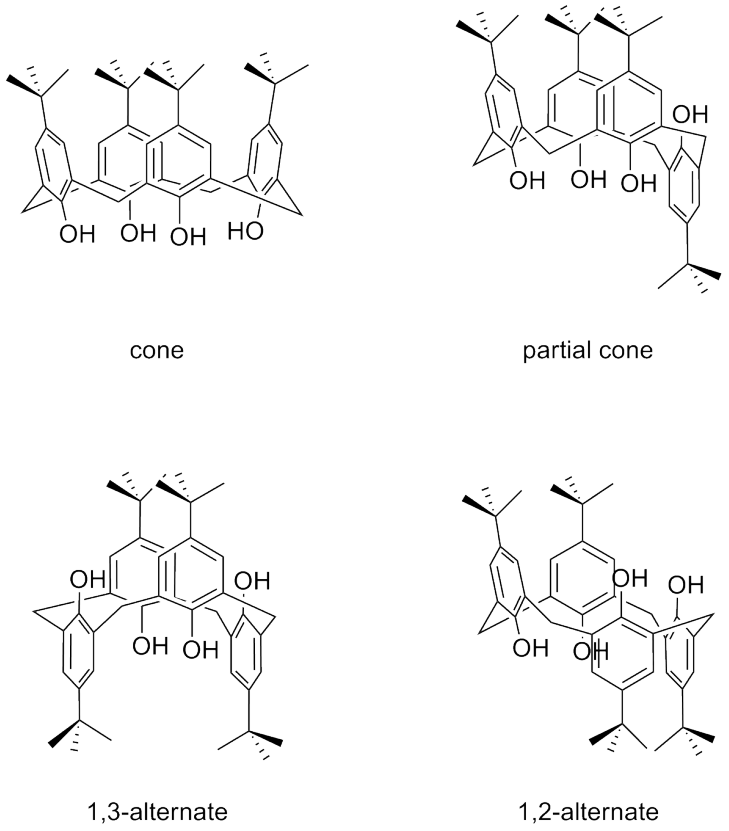


Abbildung 29: Mögliche Konformationsisomere des Calix[4]arens

Eine erschöpfende Übersicht über die Derivatisierung des unteren Randes und Anwendungsmöglichkeiten für derartig derivatisierte Calix[4]arene bietet die Veröffentlichung

von Bernadette S. Creaven und John McGinley.[58]
Für die folgenden Versuche wurde dementsprechend 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butylcalix[4]-aren **1** (Abbildung 11) auf verschiedenste Weisen an den phenolischen Hydroxyl-Substituenten derivatisiert.

2.2.1 Vierfachester des Calix[4]aren

Ausgehend von Calixaren **1** wurde 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]aren **20** auf drei unterschiedlichen Wegen synthetisiert (Abbildung 30). Obwohl alle drei Synthesen zum gewünschten Molekül **20** führen, ist jeder Weg bezüglich der Aufarbeitung mit Problemen behaftet, was nur teilweise oder gar ungenügend in der Literatur beschrieben ist. Shinkai untersuchte eingehend die Konformeren-Verteilung bezüglich unterschiedlicher Hilfsbasen, Lösungsmittel und Reaktionsdauer.[59] Er stellte fest, dass die Größe des Kations der Hilfsbase (z.B. Natriumhydrid) einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung verschiedener Isomere hat: Je größer das Kation, desto weniger populiert ist die *cone*-Konformation. Das führt bspw. im Falle der Reaktion von **1** in Aceton mit Cs_2CO_3 nach bereits einer Stunde unter Rückfluss zur ausschließlichen Bildung des *partial cone*-Isomers.
Bei der ersten Synthese kam es aufgrund der Größe des Kalium-Kations auch bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit Ethylbromacetat (EBA) und Kaliumcarbonat in Aceton bei längerer Reaktionszeit (5 d) unter Rückfluss zur Bildung von Isomeren (neben dem *cone*- v.a. das *partial cone*-Isomer). Die darauf folgende säulenchromatographische Trennung der beiden Isomere im präparativen Maßstab gestaltete sich als äußerst schwierig.

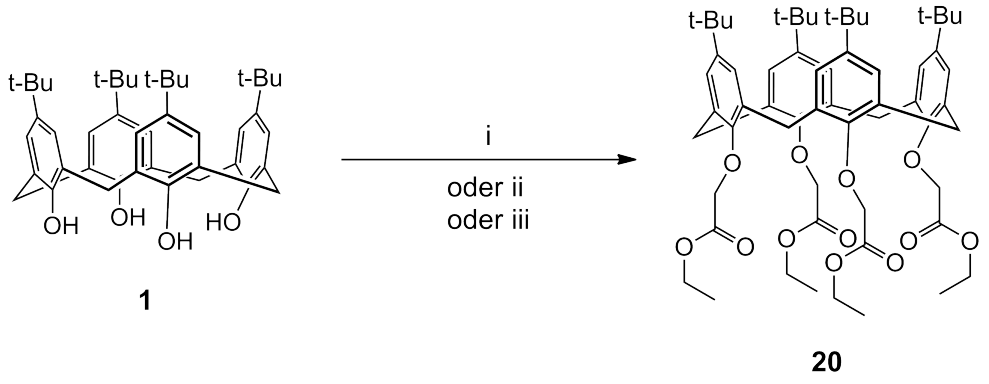


Abbildung 30: Synthese von Tetrakis((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]arens **20**, (i) EBA, K_2CO_3, Aceton, RF, 3 d; (ii) EBA, NaH, THF, RF, 1 h; (iii) EBA, Na_2CO_3, Aceton, RF, 1 d

Um die Probleme bei der Trennung der Isomere zu umgehen, wurde die Reaktionszeit verkürzt. Auf diese Weise war nur das das Produkt **20** vom Edukt zu trennen, da eine merkliche Isomerenbildung erst bei längerer Reaktionszeit eintrat. Das Edukt **1** ließ sich vom gewünschten Produkt **20** durch Filtration und anschließende Kristallisation trennen, was allerdings eine geringe Ausbeute (14 %) zur Folge hatte. Wegen der geringen Ausbeute wurde Verbindung **20** dann mit NaH als Hilfsbase in THF umgesetzt. Es trat hierbei keine Isomerenbildung auf, jedoch neigt das Na-Kation dazu stabile Komplexe mit **20** einzugehen, weshalb man als Produkt ein Gemisch von reinem Calixaren **20** und dem Komplex [Na(**20**)]Cl erhält. Das Mischungsverhältnis lässt sich gut mittels NMR-Sprektroskopie ermitteln, wobei kleinere Veränderungen in der Reaktionsführung schon deutlichen Einfluss ausübten.

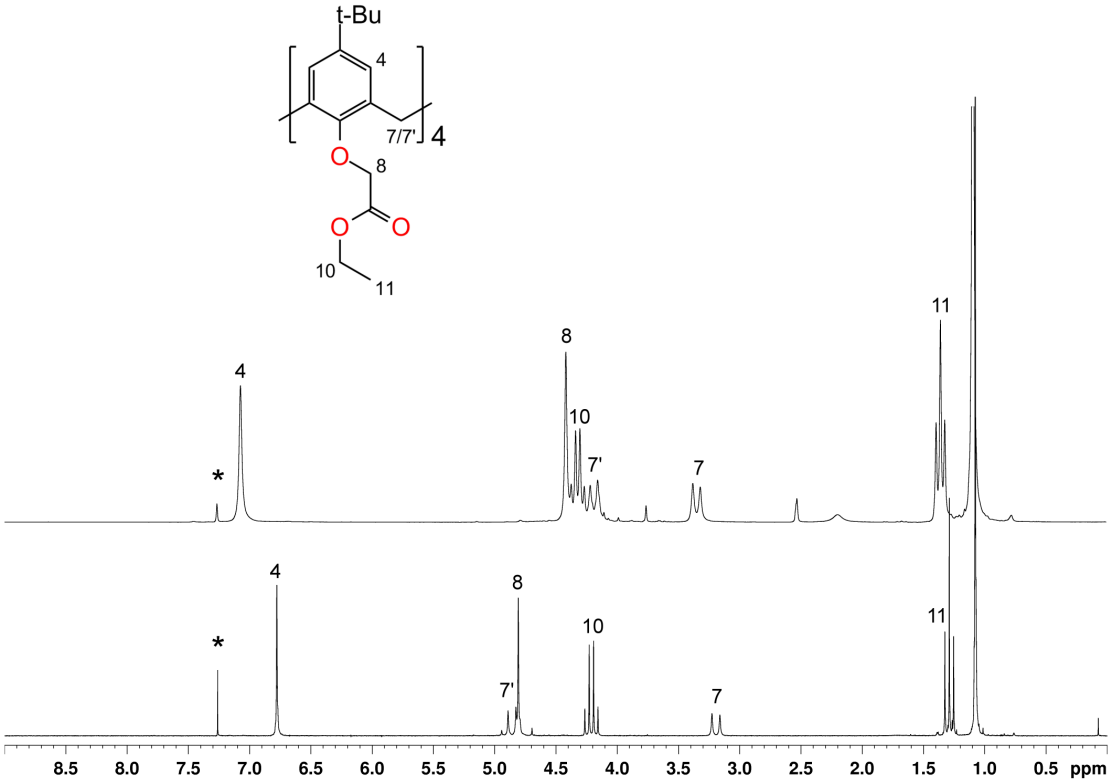


Abbildung 31: ^{1}H-NMR-Spektrum von **20** (oben) und [Na(**20**)]Cl (unten) bei RT ([D]$CHCl_3$, 200 MHz)

Beim Vergleich der ^{1}H-NMR-Sprektren des Tetraesters **20** und des Na-Komplexes [Na(**20**)]Cl sind deutliche Hoch- bzw. Tieffeld-Verschiebungen der Resonanzen der H-Atome 4, 7, 7', 8 und 10 zu erkennen (Abbildung 31). Durch Integration exponierter Signale erhält man

auf einfachem Weg die Anteile beider Spezies. Betrachtet man die ^{13}C-NMR-Spektren von **20** und [Na(**20**)]Cl, so macht sich der Einfluss des Na-Kations am deutlichsten bei den Verschiebungen der Resonanzen der Kohlenstoffatome 6, 3 und 2 bemerkbar (Abbildung 32). Um letzten Endes reines **20** zu erhalten, ist ein langwieriges und mehrfaches Waschen der organischen Phase mit Wasser und eine Umkristallisation aus heißem MeCN oder einem Gemisch aus MeOH und DCM nötig. Die Ausbeute des Na-freien Calixesters konnte mit dieser Methode auf bis zu 80 % erhöht werden. Aufgrund der leichteren Handhabung und Aufarbeitung wurde letzten Endes jedoch wasserfreies Na_2CO_3 als Hilfsbase verwendet. Die Ausbeuten betragen hierbei immerhin noch 65 %. Durch die aufwendige Aufarbeitung begründet sich auch die Verminderung der Ausbeuten in allen vorgestellten Synthesen zur Darstellung von **20**.

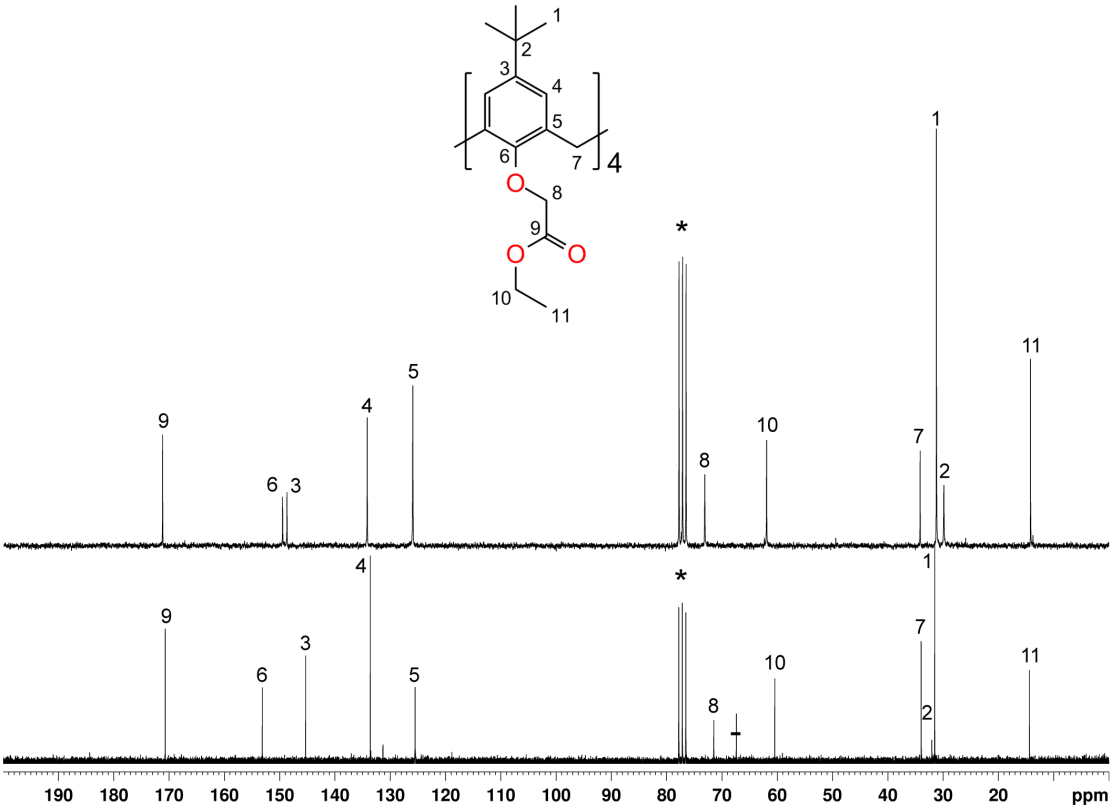


Abbildung 32: ^{13}C-NMR-Spektrum von **20** (oben) und [Na(**20**)]Cl (unten) bei RT ([D]$CHCl_3$, 200 MHz)

2.2.2 Tetrakis(2-tosylethoxy)calix[4]aren

Im Jahr 2003 veröffentlichten Reinaud und Mitarbeiter die Überkappung eines Calix[6]arens mit einer tripodalen Einheit (Abbildung 33).[60]

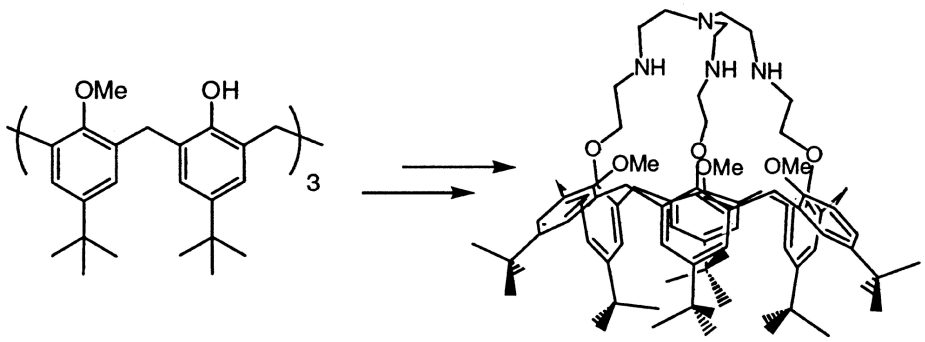


Abbildung 33: Verkürztes Reaktionsschema des Reinaud'schen „Calix[6]azakryptanden".

Die Verknüpfung der beiden Einheiten bei der insgesamt fünfstufigen Synthese gelang über ein Trisarylsulfonamid-Derivat des „tren" und einem Tristosylcalix[6]aren. Nach Entschützung durch Thiophenol erhielten sie schließlich den „Calix[6]azakryptand".

Übertragen auf das Calix[4]aren-System **1** bedeutete das die Darstellung eines Tetrakistosylcalix[4]arens mit anschließender Überkappung durch einen geeigneten tetrapodalen Liganden. Ein möglicher Reaktionspartner ist das pentadentate Tetraamin pyN_4 **5** bzw. dessen Tetrakisarylsulfonamid-Derivat. Man erhielte so letztlich eine Kavität mit fünf Donorfunktionen, welche durch Umsetzung mit einem bevorzugt oktaedrisch koordinierenden Metallkation eine vakante sechste Koordinationsstelle aufwiese.
Die Synthese eines solchen vierarmigen Calix[4]azakryptanden ist in Abbildung 34 veranschaulicht. Der erste Schritt – im Vergleich zur Literatur[60,61] nur leicht abgeändert – beinhaltete die Reduktion des vierfachen Essigsäureesters **20** mit LAH in trockenem Ether. Am Ende der Reaktionszeit (DC-Kontrolle) wurde mit verdünnter Salzsäure gelöscht, mit $CHCl_3$ extrahiert und getrocknet. Die Umsetzung zur Verbindung **28** erfolgte quantitativ (93 % Ausbeute). Die Synthese des Tetrakis(2-tosylethoxy)calix[4]arens **20** konnte nach der Methode von Schwing-Weill und Mitarbeitern[62] nicht in den hohen Ausbeuten (96.5 %) und einer akzeptablen Reinheit reproduziert werden.

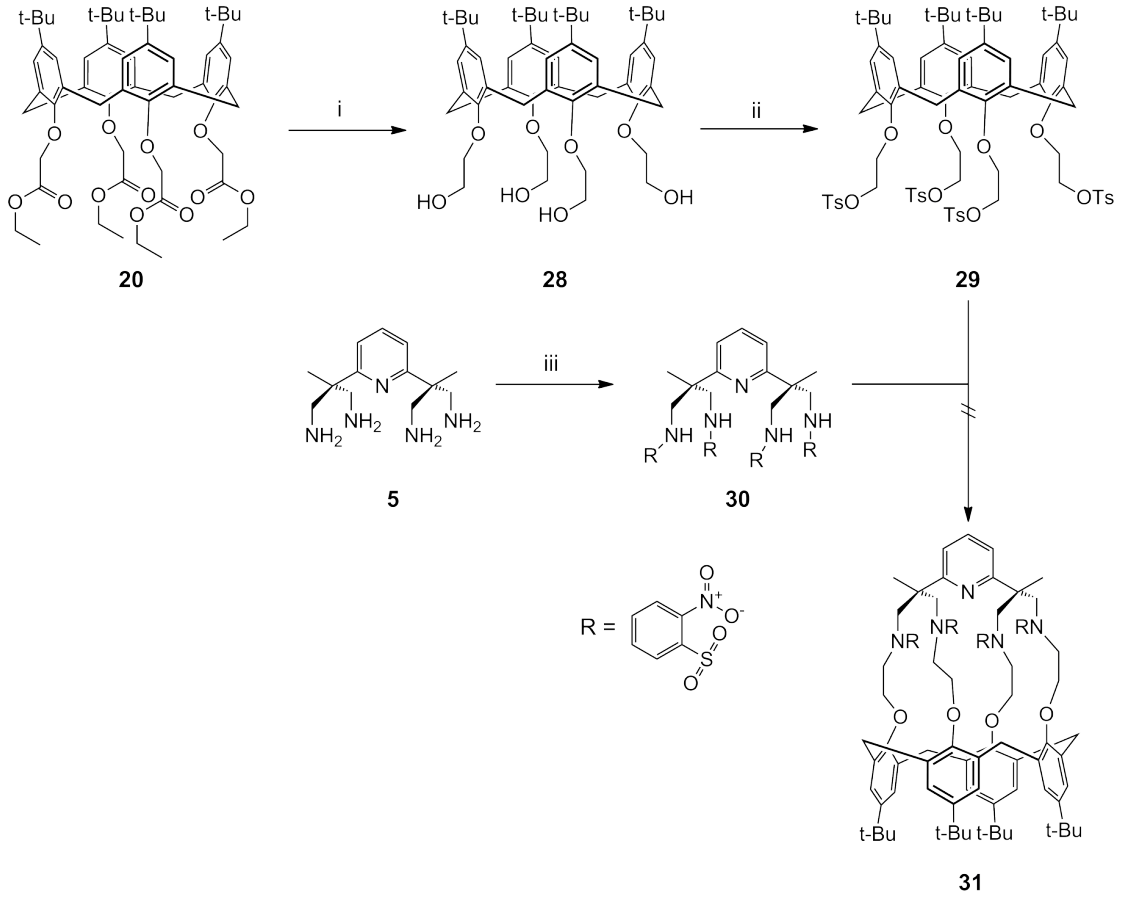


Abbildung 34: Syntheseschema des Calix[4]azakryptanden **30**; (i) 1. LAH, Et_2O, 16 h, RF, 2. $HCl_{(aq)}$, 0 °C; (ii) 1. TsCl, Pyridin, –20 °C, 14 h, 2. H_2O; (iii) 1. *o*-NO_2BsCl, Pyridin, RT, 12 h, 2. H_2O.

Die Umsetzung zum vierfachen Tosylat gelang zunächst nur unvollständig. Erst durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen (niedrigere Reaktionstemperatur und einem dreifachen Überschuss an TsCl in trockenem Pyridin) konnte die vierfach-substituierte Verbindung dargestellt werden. Eine weitere Schwierigkeit stellte die Abtrennung des überschüssigen TsCl dar. Nach Waschen mit dest. Wasser, digerieren mit EtOH und erneutem Waschen mit kaltem EtOH konnte schließlich die reine Verbindung **29** in 67 %iger Ausbeute isoliert werden. Die analytischen Daten entsprachen denen der Literatur.

Die Darstellung *N*,*N*',*N*",*N*"'-Tetrakis-2-nitrobenzolsulfonyl-2,6-Bis(1',3'-diamino-2'-methylprop-2'-yl)-pyridin (**30**) gelang in Anlehnung an die Synthese des Trisarylsulfon-amid-Derivats des tren.[60] Die beiden Edukte wurden, in trockenem Pyridin gelöst, im Verhältnis

pyN_4 zu 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid von 1:4 eingesetzt. Beim langsamen Zusammenführen erfolgte eine Farbvertiefung von gelb zu braunrot. Nach zwölf Stunden wurde ein brauner Feststoff mittels Filtration isoliert, der ohne chromatographische Aufreinigung durch mehrmaliges, intensives Waschen mit dest. Wasser gereinigt werden konnte. Nach Trocknung erhielt man das gelbe $py(NO_2BsN)_4$ in sehr guter Ausbeute von 91 %. Die Existenz und Reinheit der Verbindung **30** wurde mittels NMR und HR-ESI-MS nachgewiesen.
Der Schlüsselschritt der Synthese, die Verknüpfung der beiden Einheiten **29** und **30**, erfolgte unter Standardbedingungen mit Cs_2CO_3 als Base in trockenem DMF bei 90 °C. Nach zwei Tagen wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt, der bräunliche Rückstand mit dest. Wasser digeriert und mit DCM extrahiert. Es blieb ein bräunlicher Feststoff zurück, der dem Edukt **30** entsprach. Laut der NMR- und ESI-MS-Daten war der DCM-lösliche Teil des Reaktionsgemisches allerdings nicht das Tetratosylat **29**, sondern laut ESI-MS nicht genauer definierte Zersetzungsprodukte des selbigen. Daraufhin wurden Versuche bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. In allen Fällen konnte das „Tetranosyl“ **30** zurückgewonnen werden. Die Zersetzung von Verbindung **29** war bei niedrigeren Temperaturen ebenso gegeben, allerdings weniger rasch. Zu dem selben Ergebnis kam man bei Versuchen in trockenem DMSO und MeCN. In keinem Fall konnte eine Verknüpfung der beiden Moleküle beobachtet werden.

2.2.3 Versuche zur Überkappung durch Amidbildung

Ausgehend vom vierfachen Ester **20** bot sich die Verknüpfung mit pyN_4 über Amid-Bindungen an (Abbildung 35). Eine derartig erzeugte Kavität könnte dann leicht durch diverse Lithiumalanate oder Boranate zum Amin reduziert werden.
Versuche, Verbindung **20** mit dem Tetraamin pyN_4 *via* Esteraminolyse zu verbinden, wurden mit 2(1*H*)-Pyridon als Katalysator (5 mol-%) unternommen.[63] Auf Grund der schlechten Löslichkeit des Calixarens wurde die Reaktion nicht standardmäßig in trockenem Chlorbenzol, sondern in Methanol in der Siedehitze durchgeführt. Nach 14 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene farblose Feststoff isoliert. NMR- und ESI-MS-Analytik des Produktes ließen auf ein Gemisch aus Edukt und ein- bis vierfachen Methylester-Derivaten von **20** schließen. Weitere Versuche in trockenem THF oder einem Ethanol/Toluol-Gemisch führten zwar nicht zur Umesterung des Essigesters, allerdings auch nicht zur gewünschten Umsetzung zum Amid.

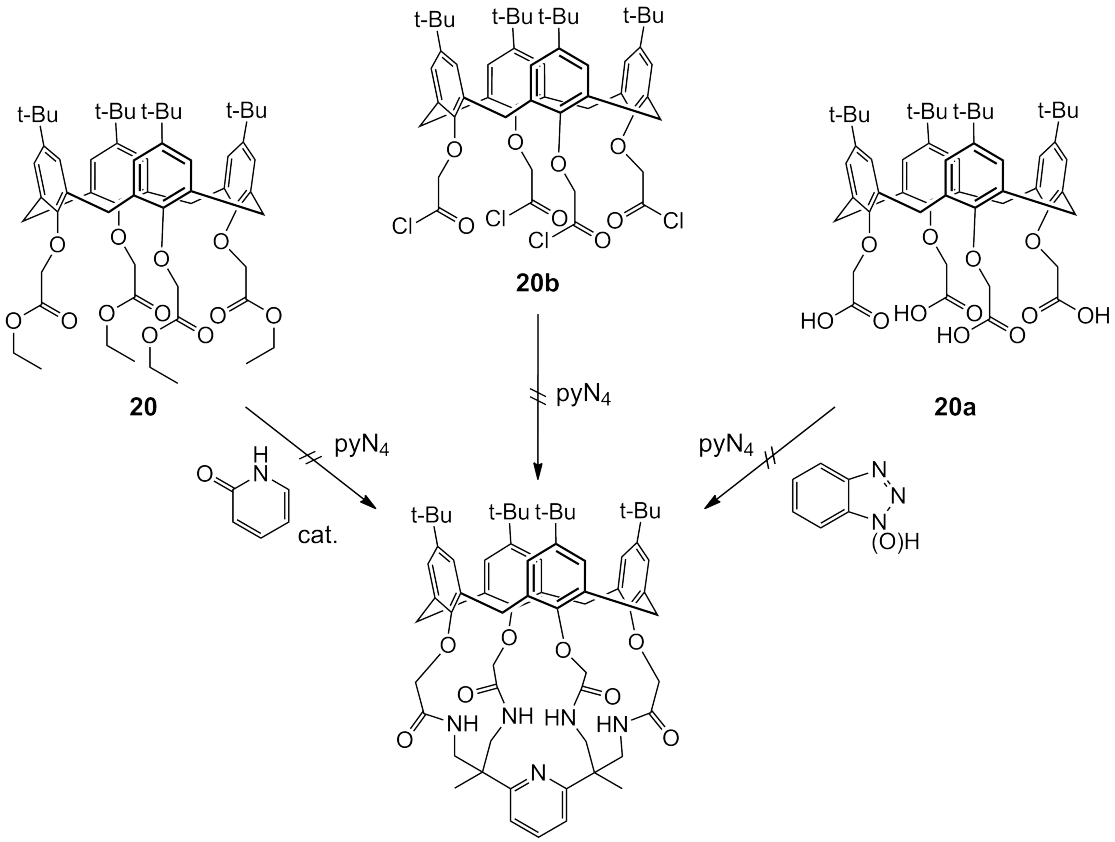


Abbildung 35: Versuche zur Synthese einer Kavität durch Amidbildung

Der übliche Weg ein Amid zu bilden, ist die Reaktion einer Carbonsäure mit einem Amin. Das Säurederivat des Esters **20a** wurde nach einer modifizierten Synthese von Arnaud-Neu und Mitarbeitern hergestellt.[64] Die standardmäßige Verseifung mit Natriumhydroxid in einem Alkohol-Wasser-Gemisch ergab ein mit Natriumsalz verunreinigtes Produkt, welches erst durch mehrmaliges Umkristallisieren reine „Tetrasäure“ lieferte. Anstelle dessen wurde als Base eine wässrige Tetramethylammonium-Lösung im Überschuss eingesetzt. Die Reaktion in THF wurde nach 16 Stunden am Rückfluss beendet. Die Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure sauer gestellt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das organische Lösungmittel destillativ entfernt und nach Isolierung und Trocknung des Feststoffes konnte die reine vierfach-Säure **20a** in 78 %iger Ausbeute erhalten werden.
Aktivester-Methoden sind besonders in der Peptid-Chemie effektive Methoden der Amidbildung von Aminosäuren und Aminen.[65] Erste Versuche mit dieser Methode die Säure **20a** und pyN_4 miteinander zu verknüpfen wurden mit 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt),

N-(3-(Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimid (EDC) als Kupplungsreagenz und Diisopropylethylamin (DIPEA) als Hilfsbase in DMF durchgeführt (eingesetzt im molaren Verhältnis zum Calixaren von 1:4:4:6).[66–70] Nach anfänglicher Kühlung im Eisbad, wurde das Reaktionsgemisch zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Durch Reaktionsverfolgung *via* DC konnte keine Umsetzung festgestellt werden, allerdings konnte in ESI-MS-Spektren eine Spezies (m/z =1082.60, $[M+Na]^+$) in Spuren detektiert werden, die dem gewünschten Produkt entsprach. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch weitere zwei Wochen lang gerührt. In den nun aufgenommenen ESI-MS-Spektren konnte allerdings die Spezies nicht mehr nachgewiesen werden, weswegen der Ansatz verworfen wurde.

Es stellte sich die Frage, ob in Lösung tatsächlich ein vierfacher Aktivester der Säure **20a** vorliegt und für die weitere Reaktion mit den vier Amin-Einheiten des pyN_4 zu Verfügung steht. Die Idee war folglich den Aktivester vorher zu synthetisieren, zu isolieren und die Kupplung zum Amid mit der „sicheren Basis“ anzugehen.

Katrizky und Mitarbeiter zeigten, dass sich mit Benzotriazol (BTA) stabile, nicht-hygroskopische und leicht zugängliche Aktivester erzeugen ließen, die neben vielen Anwendungen auch für die Amidbildung geeignet sind.[71, 72] Die Umsetztung von Tetrasäure **20a** mit BTA im Verhältnis 1:16 erfolgte unter Schlenk-Bedingungen mit Thionylchlorid in THF. Die Suspension wurde zwei Tage lang gerührt und anschließend nach Filtration das Lösungsmittel destillativ entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhielt man den vierfachen Aktivester in 17 %iger Ausbeute. Weniger substituierte pyN_4-Derivate sind Nebenprodukte dieser Reaktion, welche allerdings nach der Aufreinigung nicht isoliert werden konnten. Eine Steigerung der Ausbeute konnte auch durch längere Reaktionszeit und unter anderen Reaktionsbedingungen (Oxalylchlorid anstelle von Thionylchlorid, Umsetzung in DCM mit DCC) nicht erzielt werden. Die Existenz und Reinheit des Aktivesters wurde mittels NMR (Abbildung 36) und ESI-MS ermittelt. Versuche mit dem Aktivester nach obiger Vorgehensweise ergaben allerdings keine Verbesserung der Umsetzung zum gewünschten Amid.

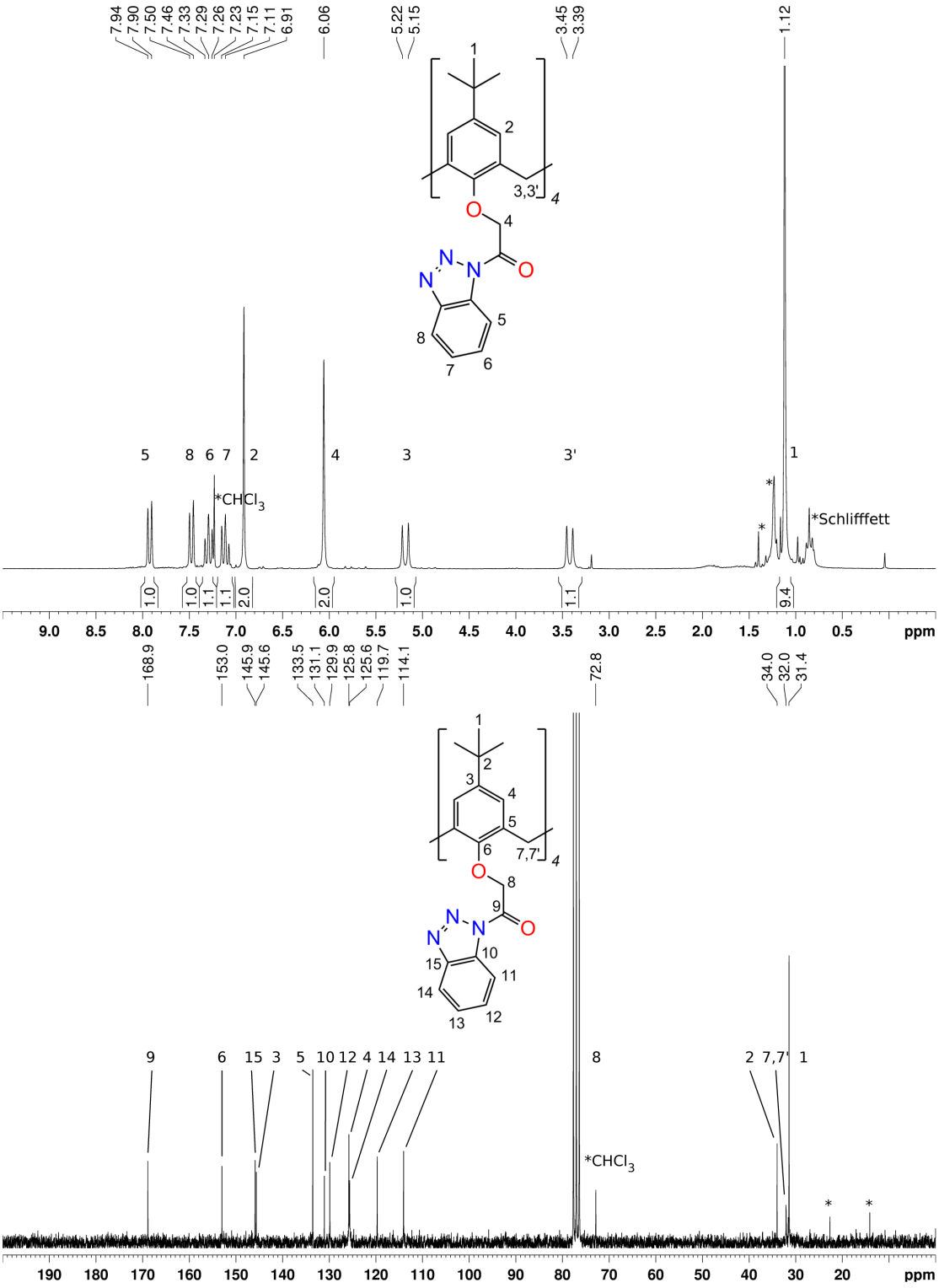


Abbildung 36: ^{1}H-NMR- (oben) und ^{13}C-NMR-Spektrum (unten) des Aktivesters von **20a** bei RT. ([D]$CHCl_3$, 200 MHz)

Umsetzungen von Carbonsäurechloriden mit Aminen sind generell für eine Amidbildung ungeeignet, da es hierbei auf Grund der hohen Reaktivität des Chloridcarbonyl-Rest zu einer ganzen Reihe unerwünschter Nebenprodukte kommt. Da die Amidbildung bisher aber selbst mit wohl definierten Aktivestern der Säure **20a** nicht gelang, wurden einige Versuche zur Amidbildung mit dem Säurechlorid **20b** unternommen. Die Carbonsäure wurde nicht isoliert, sondern *in situ* mittels Thionylchlorid bzw. Oxalylchlorid erzeugt und sofort mit einer pyN_4-Lösung versetzt. Das beste Ergebnis wurde bei einer Umsetzung unter SCHLENK-Bedingungen mit Thionylchlorid in DCM mit Pyridin als Hilfsbase erzielt. Auch hier konnte das Zielmolekül im ESI-Massenspektrum detektiert werden, allerdings auch wiederum nur in Spuren, weswegen selbst geringste Mengen des Produktes nicht isoliert werden konnten.
Weitere Versuche auf anderen Wegen, ausgehend von Verbindungen **20, 20a** und **20b** mit pyN_4 unter Amidbildung, eine Kavität zu schaffen, erschienen auf Grund bisheriger Ergebnisse nicht sinnvoll.

2.2.4 Versuche zur Überkappung mittels vierfachem Amidoxim

1,2,4-Oxadiazole – zum ersten Mal 1884 von Thiemann und Krüger synthetisiert – finden heutzutage breite Anwendung in Werkstoffen (Polymere, Flüssigkristalle, ...) und als bioaktive Verbindungen (Entzündungshemmer, Anti-Tumor-Mittel, ...).[73, 74] Koordinationsverbindungen des Heterozyklus sind selten, obwohl dieser sowohl als monodentater Ligand als auch als Chelator fungieren kann.[75–80]
Die zwei gängigsten Synthesewege für Oxadiazole sind zum einen die „1,3-dipolare Cycloadditions-“, zum anderen die „Amidoxim-Route“, wobei beide von einem Nitril ausgehen. Letztere Methode beinhaltet in den meisten Fällen die Umsetzung von Amidoximen mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten in Gegenwart von Kupplungsreagenzien wie bspw. EDC und DCC. Amarasinghe und Mitarbeiter hingegen entwickelten eine Ein-Topf-Synthese unter milden Bedingungen: Sie kondensierten Carbonsäureester mit Amidoximen in siedendem, trockenem Toluol in Gegenwart von K_2CO_3 in hohen Ausbeuten (Abbildung 37).[81] Generelles über die Synthese und die Reaktionen von Amidoximen findet sich in der Veröffentlichung von Eloy und Lenaers.[82]

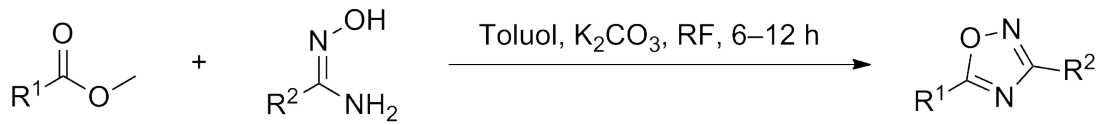
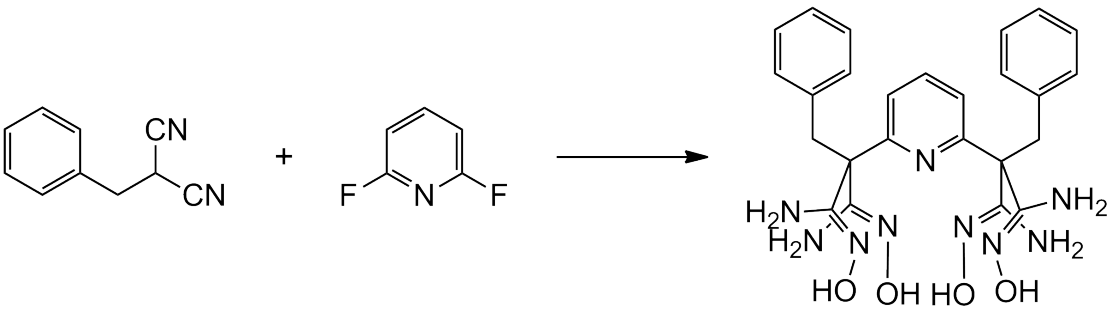


Abbildung 37: Ein-Topf-Synthese für 1,2,4-Oxadiazole

Zur Überkappung des vierfach-Esters **20** schien prinzipiell das Tetraamidoxim **18** (Abbildung 21 auf Seite 25) geeignet. Allerdings ist diese Verbindung unlöslich in trockenem Toluol, was unerlässlich für die Reaktion zum Oxadiazol unter diesen Bedingungen ist. Aus diesem Grund wurde nach einem in Toluol löslichen vierfachen Amidoxim gesucht. Zu diesen Zweck wurde ein Benzylderivat von Verbindung **18** synthetisiert, in der Hoffnung, dass durch die beiden eingeführten aromatischen Reste, eine erhöhte Löslichkeit herbeigeführt werden könnte. Abbildung 38 skizziert die Darstellung von Verbindung **18a**.



18a

Abbildung 38: Syntheseschema des vierfachen Amidoxims **18a**: 1. LiH, THF, RT, 2 h; 2. NH_2OH, $EtOH/H_2O$, RT, 3 d 2.

2-Benzylmalononitril wurde nach einer leicht modifizierten Methode von Sammelson und Mitarbeitern synthetisiert.[83] Vor der Zugabe von Natriumboranat ließ man das Gemisch aus Malononitril, DBU und Benzaldehyd in *i*-Propanol 1,5 Stunden lang rühren. Nach dem Löschen mit halbkonzentrierter Salzsäure wurde der entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man einen farblosen Feststoff in 47 %iger Ausbeute. Die NMR-analytischen Daten entsprachen denen der Literatur. Für die weitere Umsetzung zum Tetraamidoxim **18a** wurde zuerst 2-Benzylmalononitril mit LiH in trockenem THF versetzt. Als keine H_2-Entwicklung mehr festzustellen war, wurde 2,6-Difluorpyridin langsam dem Reaktionsgemisch zugeführt. Dabei war zu beachten, dass die Innentemperatur nahe der Raumtemperatur blieb. Die inzwischen orangefarbene Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das resultierende Öl wurde anschließend drei Tage lang in Ethanol mit wässriger Hydroxylamin-Lösung gerührt. Nach Isolierung und Trocknung des entstandenen farblosen Feststoffs erhielt man **18a** in 39 %iger Ausbeute. Die Existenz und Reinheit der Verbindung wurde mit NMR und HR-ESI-MS nachgewiesen.

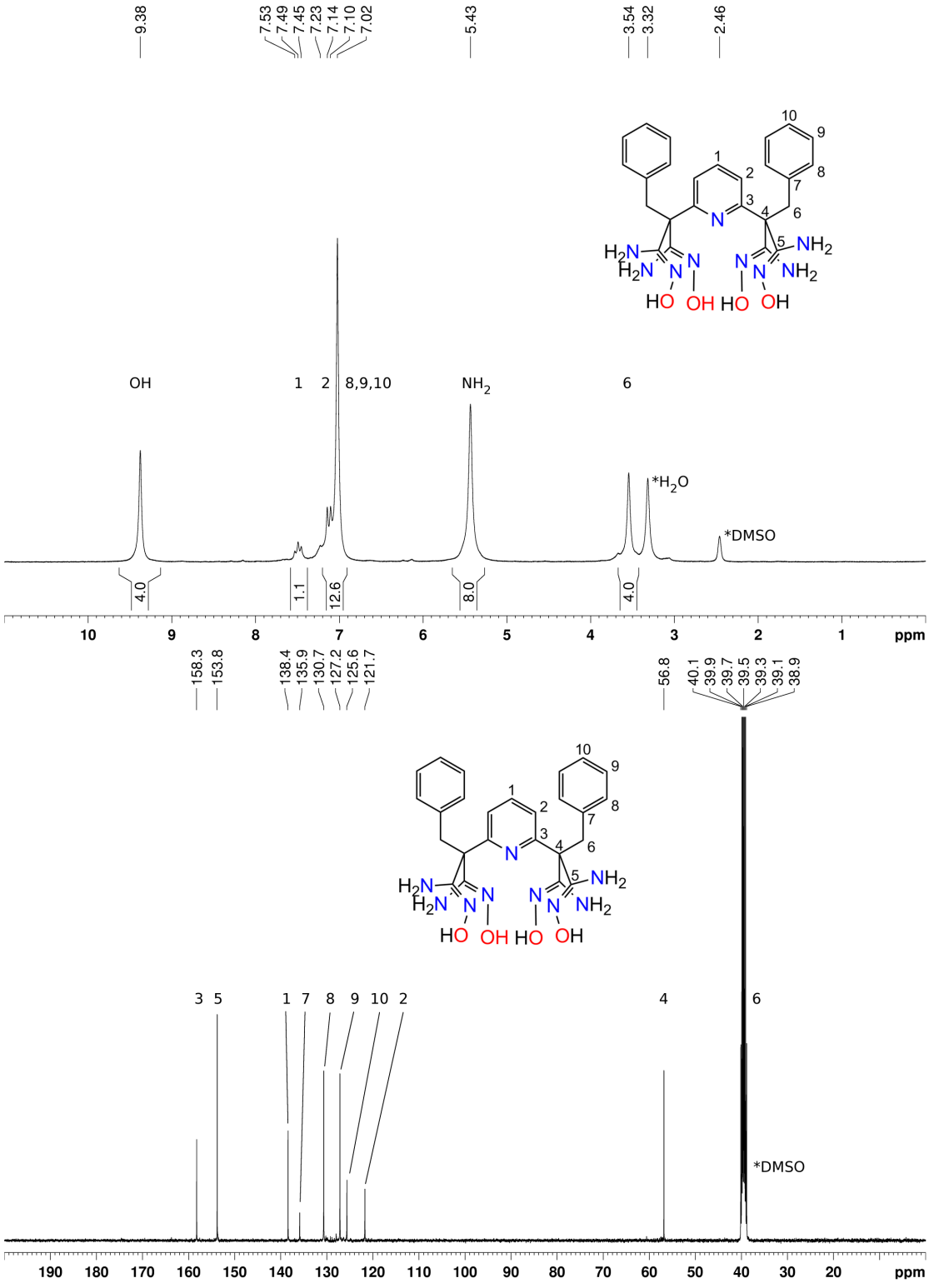


Abbildung 39: ^{1}H-NMR- (oben) und ^{13}C-NMR-Spektrum (unten) von Verbindung **18a** bei RT. ([D$_6$]DMSO, 200 MHz)

Die NMR-Spektren sind in Abbildung 39 aufgeführt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum befindet sich das Triplett des *para*-ständigen Pyridin-Protons bei 7.53 ppm. Das Dublett der beiden *meta*-ständigen Pyrdin-Protonen bei 7.15 ppm ist teilweise von Resonanzen der phenylischen Protonen überlagert. Für die OH- und NH_2-Protonen erhält man Resonanzen bei 9.38 und 5.43 ppm. Die Methylen-Protonen ergeben ein Singulett bei 3.54 ppm. Im ^{13}C-NMR-Spektrum konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Einzig die wenig intensive Resonanz für die Methylen-Einheit „6“ bei 39.5 ppm ist vollständig vom Signal des Lösungsmittels überlagert. Wegen der geringen Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln, konnte nur in [D_6]DMSO ein gut aufgelöstes Spektrum gewonnen werden.

Die erhoffte Steigerung der Löslichkeit von Verbindung **18a** in Toluol stellte sich allerdings nicht ein. Dennoch wurden Versuche zur Verknüpfung des Esters **20** mit dem Amidoxim **18a** zur Bildung einer Kavität unternommen. Es wurden hierbei die beiden Verbindungen unter SCHLENK-Bedingungen mit wasserfreiem K_2CO_3 in trockenem Toluol zum Rückfluss erhitzt. Die Standardreaktionszeit für die Ein-Topf-Reaktion beträgt sechs Stunden. Eine Reaktionsverfolgung wurde mittels ESI-MS durchgeführt. Hierzu wurde jeweils eine Probe nach 12, 24 und 72 Stunden entnommen. In keinem Fall konnte eine Spezies detektiert werden, die auf eine Verknüpfung der beiden Moleküle schließen ließe. Um die generelle Reaktivität des Amidoxims **18a** zu überprüfen, wurde selbiges unter gleichen Bedingungen mit EtOAc im Überschuss versetzt. Allerdings blieb auch hier die Bildung von Oxadiazolen aus.Die nicht vorhandene Reaktivität von **18a** gegenüber **20** begründet sich also alleinig auf der Schwerlöslichkeit des Amidoxims in Toluol. Wenn man folglich geringe Mengen eines Lösungsmittels, welches das Amidoxim gut löst, zum Reaktionsgemisch hinzufügt, könnte die Bildung zum Oxadiazol gelingen. Nur in DMSO lässt sich Verbindung **18a** gut lösen, weswegen weitere Versuche zur Verknüpfung in Lösungsmittelgemischen aus Toluol und DMSO durchgeführt wurden. Einer 15 mM Lösung von Ester **20** in trockenem Toluol wurde sukzessiv in fünf Schritten, angefangen bei 0.5 bis einschließlich 5 Vol-% trockenes DMSO hinzugefügt. Proben für ESI-MS-Messungen wurden in Intervallen von einem Tag entnommen. Bei 5 Vol-% und unter Rückfluss hatte sich das Amidoxim vollständig gelöst. Die Bildung von Oxadiazolen konnte allerdings auch hier nicht beobachtet werden. Es ist folglich auch nicht möglich mit Lösungsmittelgemischen die Umsetzung voranzutreiben. Es war also unumgänglich gut Toluol-lösliche Amidoxime zu verwenden.

2.2.5 Pyridin- und Pyrimidin-Oxadiazol-Calix[4]arene

Jüngst gelang es Kou und Mitarbeitern, mit Pyridin-2-amidoxim trinukleare Komplexe (Ni^{II}-Mn^{IV}-Ni^{II}, Ni^{II}-Cr^{III}-Ni^{II} und Ni^{II}-Fe^{III}-Ni^{II}) mit interessanten magnetischen Eigenschaften herzustellen.[84] Dieses Amidoxim ist gut in Toluol löslich und damit prinzipiell geeignet um Oxadiazole mit dem Ester **20** zu bilden.
Es wurden folglich das entsprechende Amidoxim *N*-Hydroxy-2-pyridincarboximidamid **21** und als auch dessen Pyrimidin Analoge *N*-Hydroxy-2-pyrimidincarboximidamid **22** in Ausbeuten von 65 % respektive 61 % synthetisiert (Abbildung 40).[85, 86]

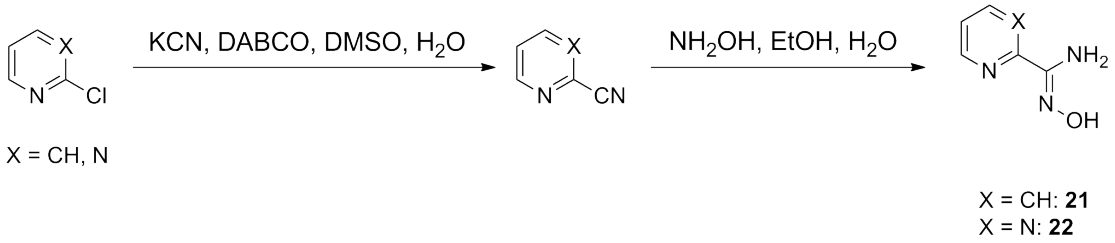


Abbildung 40: Darstellung der beiden Amidoxime *N*-Hydroxy-2-pyridincarboximidamid **21** und *N*-Hydroxy-2-pyrimidincarboximidamid **22**.

Die beiden Amidoxime **21** und **22** wurden jeweils mit dem Calix[4]arentetraester **20** unter Schlenk-Bedingungen in trockendem Toluol zusammen mit wasserfreiem K_2CO_3 12 Stunden am Rückfluss gehalten.

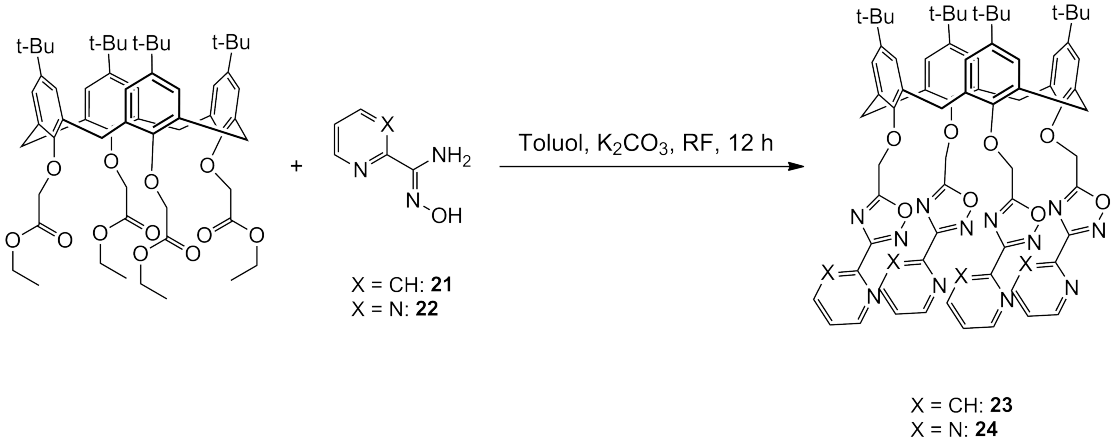


Abbildung 41: Synthese der Tetraoxadiazolcalix[4]arene **23** und **24**.

Nach Abtrennen des K_2CO_3 und Entfernen des Lösungsmittels wurden die erhaltenen organgefarbenen Festoffe mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch digeriert. Nach Filtration

und Trocknung erhielt man die jeweiligen farblosen Produkte **23** und **24** in guten bis moderaten Aubeuten von 83 und 63 % (Abbildung 41).
Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **23** sind im aromatischen Bereich von 8.60 bis 7.35 ppm jeweils zwei Dubletts und Tripletts der H-Atome des Pyridin-Ringes und zudem noch das Singulett der H-Atome der Phenol-Einheit zu erkennen. Die Resonanz bei 5.51 ppm ist den H-Atomen der Methylen-Einheiten in direkter Nachbarschaft zu den Oxadiazolringen zuzuordnen. Dubletts der H-Atome der verbrückenden Methylen-Gruppen des Calixarengerüsts befinden sich bei 4.37 bzw. 3.25 ppm und schließlich das Singulett der H-Atome der Methyl-Einheiten bei 1.10 ppm. Prominente Resonanzen im ^{13}C-NMR-Spektrum sind die der C-Atome der Oxadiazol-Ringe bei 177.8 und 169.2 ppm (Abbildung 43).
Die NMR-Spektren von Verbindung **24** ähneln erwartungsgemäß denen von **23**. Da Pyrimidin- anstelle von Pyridin-Ringen vorliegen, vereinfachen sich sogar noch die Spektren (Abbildung 44). Die Zuordnungen der Signale für beide Verbindungen erfolgte über DEPT-, HMBC- und HSQC-Spektren.
Die Verbindungen **23** und **24** besitzen eine Vielzahl von Koordinationsmöglichkeiten. Prinzipielle Koordinationsmodi des potentiellen Chelators 3,3'-bi-1,2,4-Oxadiazol beschreiben Richardson und Steel (Abbildung 42).[79]

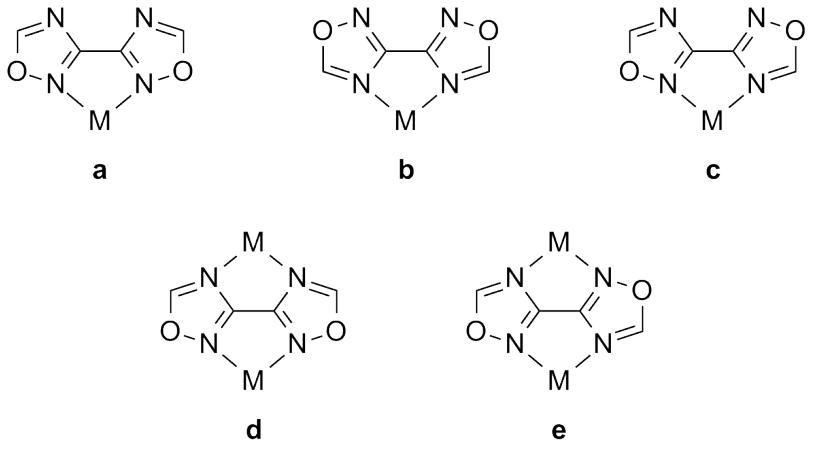


Abbildung 42: Fünf mögliche chelat-Koordinationsmodi für ein- oder zweikernige Komplexverbindungen von 3,3'-bi-1,2,4-Oxadiazol: **a** und **b** symmetrisch, **c** unsymmetrisch mononuklear; **d** unsymmetrisch und **e** symmetrisch binuklear.

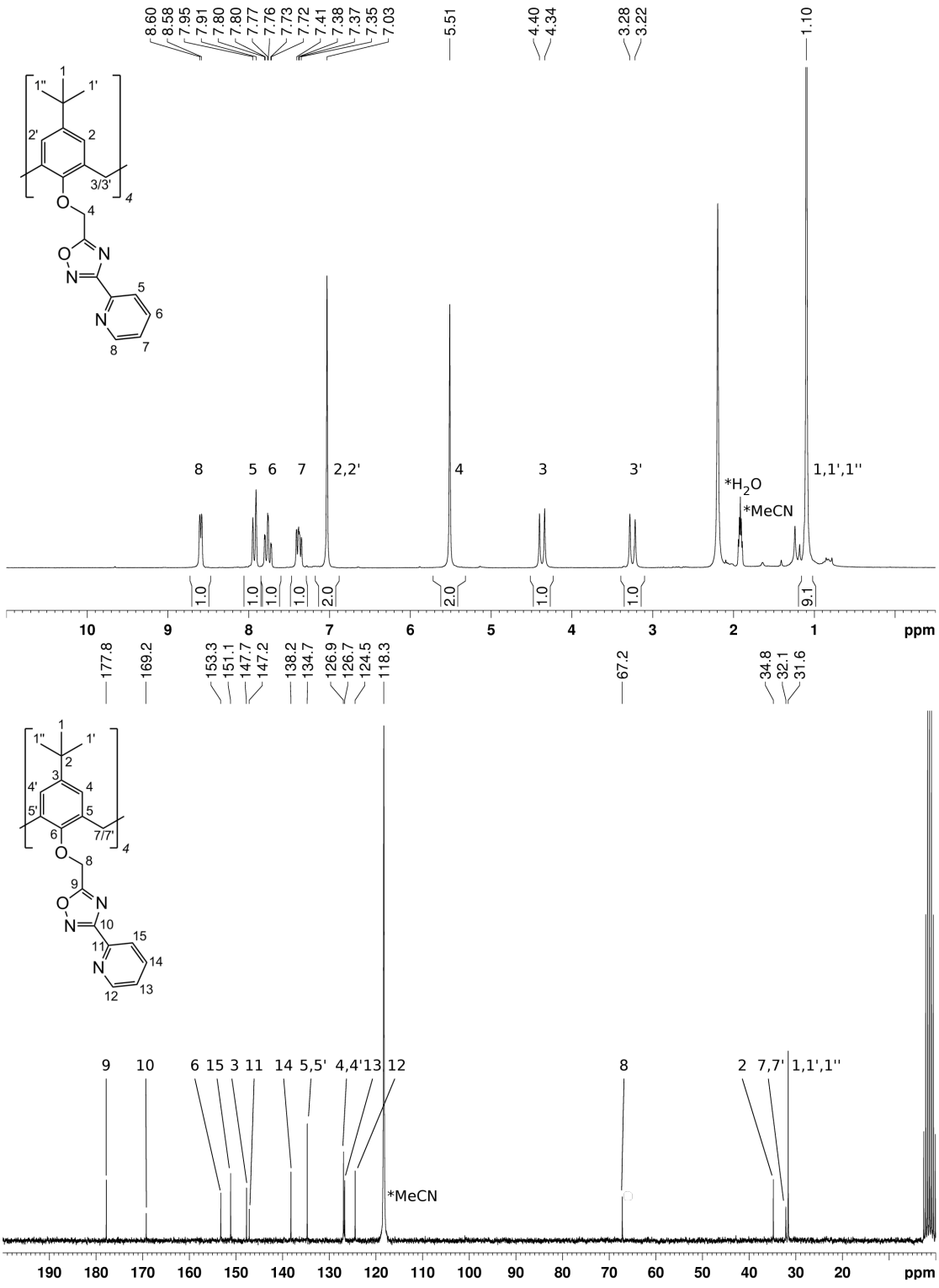


Abbildung 43: ^{1}H- (oben) und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum (unten) von **23** bei RT ([D$_3$]MeCN, 200 MHz)

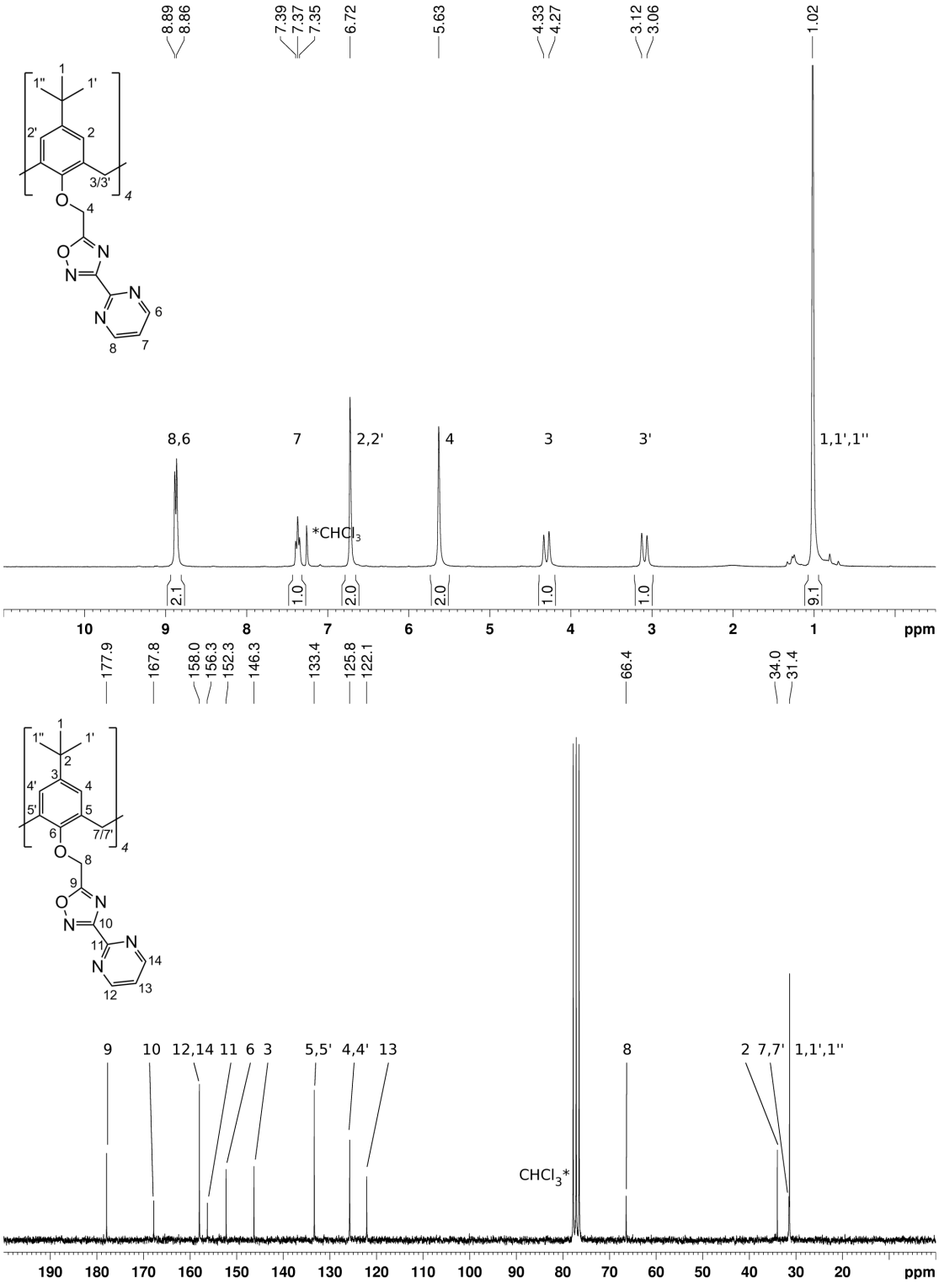


Abbildung 44: ^{1}H- (oben) und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum (unten) von **24** bei RT ([D]$CHCl_3$, 200 MHz)

Im Fall der Verbindungen **23** und **24** ergeben sich ähnliche Koordinationsmodi. Zusätzlich kann ein Metallatom bzw. -kation auf vielerlei Wege zwischen einzelnen Pyridin- bzw. Pyrimidinoxadiazol-Einheiten verbrückend binden. Dabei können je nach Metallatom verschiedene Haptizitäten auftreten. Eisenkationen werden bevorzugt Bindungen mit drei Pyridin- bzw. Pyrimidinoxadiazol-Einheiten eingehen (drei mal $\kappa^2 N,N'$, wobei ein Donoratom vom Oxadiazol, das andere vom Pyridin bzw. Pyrimidin herrührt, vgl. Abbildung 42 und 45). Auf diese Art und Weise sind dinukleare Komplexe, indem ein weiteres Metallatom an die vakante Koordinationstellen der vierten Pyridinoxadiazol-Einheit bindet, vorstellbar (s. Abbildung 45, links). Ein Gold(III)- oder Pt(II)-Kation hingegen würde eine andere Bindigkeit aufweisen: Durch Bindung von vier N-Donoratomen – die z. B. von vier Pyridinen stammen – an das Kation würde eine quadratisch-planare Koordination folgen (s. Abbildung 45, rechts). Die Koordination eines solchen Kations über die Stickstoffatome der vier Oxadiazol-Einheiten ist grundsätzlich ebenso denkbar, spielt jedoch auf Grund der damit einhergehenden stärkeren Verzerrung des Gerüstes eine untergeordnete Rolle.

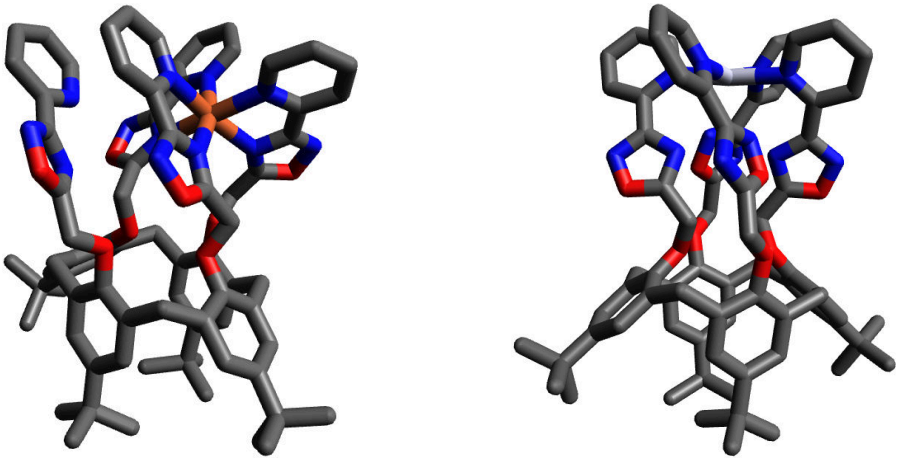
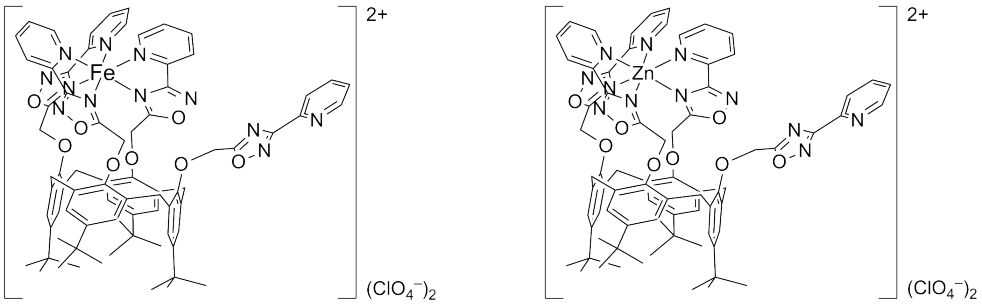


Abbildung 45: Strukturmodelle erstellt mit Kraftfeldrechnungen (UFF) für mononukleare Komplexeinheiten von Ligand **23**; links: Koordination eines Eisen(II)-Kations, rechts: Koordination eines Gold(III)-Kations (Gegenionen wurden in diesen Darstellungen vernachlässigt).

Der potentielle Oktadentat **23** wurde mit diversen Metallsalzen umgesetzt. Die Existenz mononuklearer Spezies konnte im Falle von Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} und Ag^{+} durch hochauflösende ESI-Massenspektren nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung von einem Teil **23** mit einem Teil $Pd(OAc)_2$ wurde nicht die mono- sondern die dinukleare Spezies der Zusammensetzung $[Pd_2(\mathbf{23})(OAc)_3]^+$ detektiert. Im Folgenden werde ich mich auf die

Diskussion des Eisen- und des Zink-Komplexes beschränken.

Zink(II)- und Eisen(II)-Ionen im *high spin*-Zustand besitzen vergleichbar große Ionenradien, weswegen sie in vielen biologischen System in direkter Konkurrenz zueinander stehen.[87] Beide Komplexe wurden durch einfache Umsetzung des Liganden **23** mit den entsprechenden Perchlorat-Salzen der Metallionen in methanolischer Lösung erhalten. Versuche mit Metall-Halogenid-Vorläufern (Cl^-/Br^-) führten zwar laut HR-ESI-Massenspektrometrie zu den gewünschten Komplexverbindungen, allerdings konnte kein Feststoff einheitlicher Zusammensetzung isoliert werden. Als effizienteste Methode erwiesen sich Synthesen, bei denen Eisensalz und Ligand in einem Verhältnis von 2:1 bei einer Gesamtkonzentration von ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l in methanolischer Lösung eingesetzt wurden. Hierbei fällt das Produkt nach kurzer Zeit als Feststoff an. Nach Filtration, Waschen und Trocknung erhielt man die gewünschten Komplexe der Zusammensetzung $[M(\mathbf{23})](ClO_4)_2$ (s. Abbildung 46).



25 **26**

Abbildung 46: Modellstrukturen des $[Fe(\mathbf{23})](ClO_4)_2$- (**25**, links) und des $[Zn(\mathbf{23})](ClO_4)_2$-Komplexes (**26**, rechts).

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse der Komplexverbindung **25** konnten in Form leicht gelblicher Blöcke durch Kühlung einer konzentrierten Lösung des Produkts in MeOH gewonnen werden. Vielen Versuchen zum Trotz gelang es nicht Einkristalle zu erhalten, bei denen sowohl die Lösungsmittelmoleküle (Methanol und Wasser) als auch cokristallisierte Perchlorat-Gegenionen nicht stark fehlgeordnet waren. Eine nachträgliche Behandlung durch SQUEEZE/PLATON[88] hatte keinen postiven Einfluss auf die Gütefaktoren.

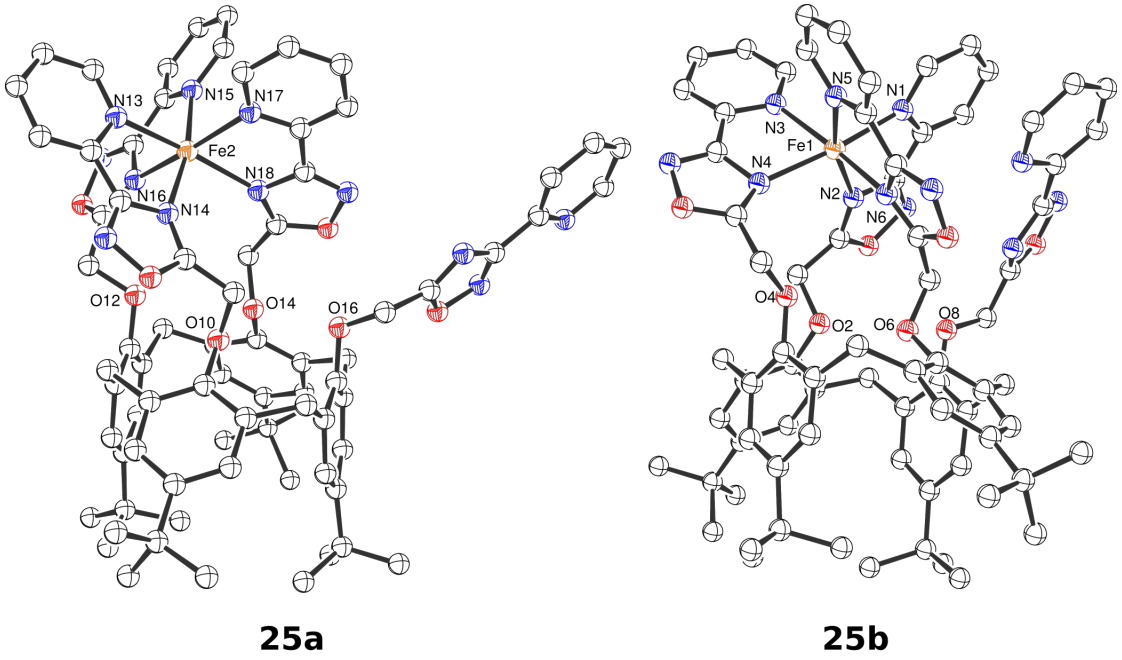
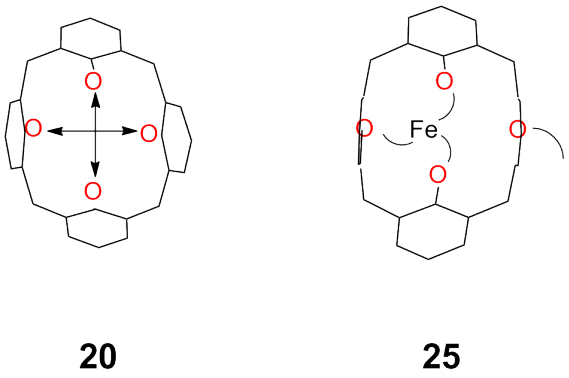


Abbildung 47: Festkörperstruktur von [Fe(**23**)]$(ClO_4)_2$ bei 150 K (50 %-Wahrscheinlichkeitsellipsoide, Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Es befinden sich zwei Strukturisomere in der asymmetrischen Einheit (**25a**/**25b**); rechts ist π–π-Stapel-Wechselwirkung des nicht an der Koordination beteiligten Pyridin-Oxadiazol-Rests mit einem koordinierenden Rest zu erkennen.

Abbildung 47 zeigt die Festkörperstruktur des Eisen(II)-Komplexes **25** mit leicht verzerrt oktaedrischem Koordinationszentrum. In der asymmetrischen Einheit des triklinen Systems (Raumgruppe $P\bar{1}$) befinden sich zwei verschiedene Spezies: Im linken Molekül der Abbildung 47 sind π–π-Stapel-Wechselwirkungen zwischen den Pyridin-Ringen eines nicht koordinierenden und eines koordinierenden Arms (Abstand 3.2 Å) zu erkennen, im rechten Molekül fehlen diese. Des Weiteren sind die beiden Moleküle chiral: Betrachtet man die Helix-Achse, die vom Calixaren-Grundgerüst durch das Eisenatom zeigt, erkennt man, dass beide Enantiomere linksdrehend, also *M*-Helices sind. Ob die Verbindung als Racemat vorliegt und bspw. als Konglomerat kristallisiert, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Das gesamte Gerüst steht unter Spannung. Dies wird durch die stark variierenden Abstände der jeweils gegenüberliegenden Sauerstoffatome des Calix[4]aren-Grundgerüsts verdeutlicht. Da nur mikrokristallines Material für den freien Liganden **23** gewonnen

werden konnte, wird im Folgenden zum Vergleich mit dem Komplex **25** die Vorstufe, der vierfache Ester **20**, herangezogen. In Verbindung **20** – die ebenso in der *cone*-Konformation vorliegt – beträgt der Abstand gegenüberliegenden phenolischen Sauerstoffatome 3.996(5), respektive 4.667(6), im Komplex **25** 3.442(6) und 5.378(6) Å (arithmetisches Mittel beider Isomere der asymmetrischen Einheit). Eine solche Verzerrung ist durch eine relativ große Flexibilität der zwischen den Phenol-Einheiten verbrückenden Methylengruppen möglich. In Abbildung 47 rechts lässt sich in einem Fall ein „Aufrichten“ von zwei gegenüberliegender Phenol-Einheiten gut erkennen, die somit fast perfekt parallel zueinander stehen. Im anderen Fall neigen sich die Phenol-Einheiten aufeinander zu.



20 **25**

Abbildung 48: Stark abstrahierte Darstellung der Strukturen von Verbindung **20** und **25** (Aufsicht). Der Abstand zwischen den gegenüberliegenden Phenol-Einheiten ist mit Doppelpfeilen skizziert (links). Durch die Koordination des Eisens stehen zwei gegenüberliegende Phenolringe parallel zueinander (rechts).

Betrachtet man beide Strukturisomere, so befinden sich die Bindungslängen zwischen Pyridin-Stickstoffatomen und Eisenion im Bereich von 2.173(5) und 2.198(6) Å, zwischen Oxadiazol-Stickstoffatomen und Eisenion im Bereich von 2.167(6) und 2.216(5) Å (vgl. Tabelle 1). Die durchschnittliche Bindungslänge beträgt 2.19 Å und ist damit typisch für ein Eisen(II)-Ion im *high spin*-Zustand.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen der Festkörper- und der berechneten Struktur von **25** und **26**.

	Py_C	Od_C	Py_B	Od_B	Py_A	Od_A
[Fe(**23**)]$(ClO_4)_2$ / d in Å	Fe2—N13	Fe2—N14	Fe2—N15	Fe2—N16	Fe2—N17	Fe2—N18
(ohne π–π-Stapel-W.-W.)	2.198(6)	2.197(5)	2.191(5)	2.216(5)	2.178(5)	2.167(6)
[Fe(**23**)]$(ClO_4)_2$ / d in Å	Fe1—N5	Fe1—N6	Fe1—N3	Fe1—N4	Fe1—N1	Fe1—N2
(mit π–π-Stapel-W.-W.)	2.173(5)	2.210(4)	2.198(4)	2.170(5)	2.197(5)	2.181(6)
Fe(**23**)$^{2+}$(ber.)*/ d in Å	Fe—N1	Fe1—N2	Fe—N3	Fe—N4	Fe—N5	Fe—N6
(HS, ohne π–π-Stapel-W.-W.)	2.271	2.178	2.223	2.225	2.216	2.217
Fe(**23**)$^{2+}$(ber.)†/ d in Å	Fe—N1	Fe1—N2	Fe—N3	Fe—N4	Fe—N5	Fe—N6
(LS, ohne π–π-Stapel-W.-W.)	1.991	1.993	2.003	1.984	2.002	2.004
Zn(**23**)$^{2+}$(ber.)* / d in Å	Zn—N1	Zn—N2	Zn—N3	Zn—N4	Zn—N5	Zn—N6
(ohne π–π-Stapel-W.-W.)	2.274	2.142	2.205	2.264	2.251	2.213

Für weitere Betrachtungen der Struktur ist Abbildung 49 hilfreich. Die vier Sauerstoffatome des Calix[4]aren-Grundgerüsts liegen zwar nicht exakt auf derselben Höhe, dennoch lässt sich auf einer gemittelten Höhe eine Ebene aufspannen. Die Distanzen von Sauerstoffatomen zu dieser Ebene liegen zwischen 0.168 und 0.188 Å. Die Ebenen die zum einen durch die Pyridin- und zum anderen durch die Oxadazial-Stickstoffatome aufgespannt werden, sind nicht exakt parallel zueinander, sondern weisen einen Neigungswinkel von 3.26 (**25a**) und 2.77° (**25b**) auf. Die Winkel zwischen der Ebene der Sauerstoffatome und der Ebene der Oxadiazol-Stickstoffatome beträgt 5.58 (**25a**) bzw. 4.63° (**25b**). Skizziert ist zudem ein rechtwinkliges Dreieck, das gebildet wird durch den Abstand c des Eisenatoms zum Centroid der Sauerstoffatome (Hypotenuse), das Lot a vom Eisenatom auf die Ebene (Ankathete) und den Abstand b des Lotpunktes zum geometrischen Schwerpunkt (Gegenkathete). Falls alle vier Pyridin-Oxadiazol-Einheiten an der Koordination beteiligt wären, ist anzunehmen, dass das Eisenatom direkt über dem Centroid läge und damit der Lotpunkt mit dem Centroid zusammenfiele ($b = 0$). In beiden Isomeren ist das Eisenatom mit Werten für b = 1.650 und 1.666 Å deutlich

*DFT: BP86, RI, TZVP
†DFT: BP86, RI, SV(P)

vom geometrischen Schwerpunkt entfernt (s. Tabelle 2).

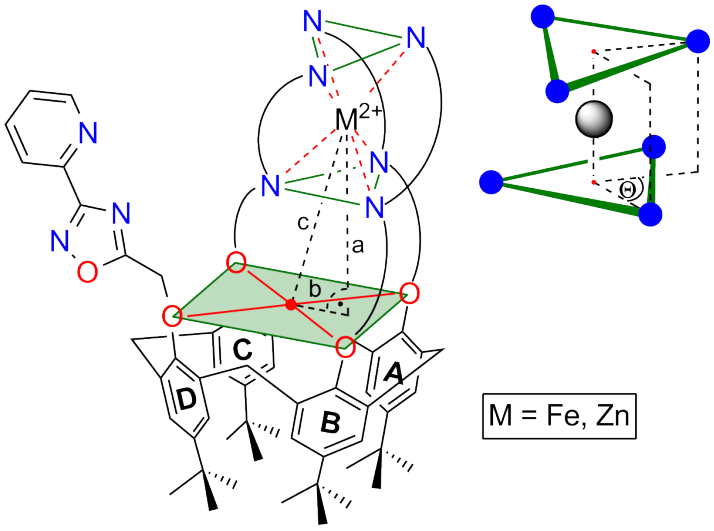


Abbildung 49: Schema einer „[3x2]-Koordination“ eines Metalldikations mit dem Liganden **23**. Links: Im Besonderen hervorgehoben die von den vier phenolischen Sauerstoffatomen aufgespannte Ebene und die Position des Metallions bezüglich dieser Ebene und deren Centroid. Rechts: Verdeutlichung des Torsionswinkels Θ in der oktaedrischen Koordination.

Im idealen Oktaeder beträgt der Torsionswinkel $\Theta = 60$, im idealen Prisma 0°. Mit Diederwinkeln von 47.9 bzw. 47.6° ist die Koordinationsumgebung des Eisenions damit als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben. Unter Einbeziehung der Fe–N-Bindungslängen (s. Tabelle 1), der Biss- und Torsionswinkel und im Vergleich der Werte der beiden rechtwinkligen Dreiecke (s. Tabelle 2) sind die Koordinationseinheiten von Spezies von **25a** und **25b** strukturell praktisch identisch.

Trägt man die Diederwinkel beider Spezies gegen den dazugehörigen normalisierten Biss auf (Tabelle 1), befinden sich die resultierenden Werte im üblichen Bereich für trisbidentate Komplexe des Typs $[M(en)_3]^{x+}$ bzw. $[M(bipy)_3]^{x+}$(Abbildung 50).[89]Eine Überführung vom einem ins andere Oktaeder und damit von einem ins andere Enantiomer würde über den Bailar-Mechanismus [90] verlaufen. In Abbildung 50 rechts ist der grundsätzliche Mechanismus Okateder → trigonales Prisma → Oktaeder im und gegen der Uhrzeigersinn skizziert.

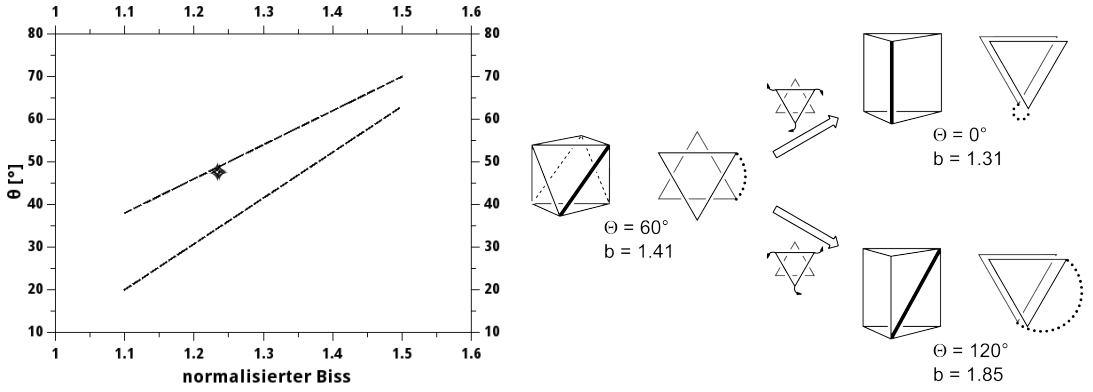


Abbildung 50: Links: Auftragung des Diederwinkels Θ gegen den normalisierten Biss b für die Verbindungen **25a**, **25b** und **26** (Werte s. Tabelle 2), im Bereich zwischen den beiden Geraden befinden sich alle Komplexe mit trisbidentaten Liganden, bei denen b und Θ voneinander abhängig sind; rechts: Schema der unterschiedlichen Positionierung eines bidentaten Liganden im trigonalen Pisma ausgehend vom Oktaeder durch Drehrichtung im (oben) und gegen (unten) den Uhrzeigersinn. Die jeweiligen beiden Eckpunkte, die vom Bidentaten besetzt sind, sind mit dicken bzw. punktierten Linien verbunden.

Tabelle 2: gemittelte Biss-/Torsionswinkel, normalisierter Biss und weitere Strukturparameter der Festkörper- und der berechneten Struktur von **25** und **26**.

	Bisswinkel	Torsionswinkel	norm. Biss	c	a	b
$[Fe(\mathbf{23})](ClO_4)_2$	76.7°	47.9°	1.234	4.427 Å	4.108 Å	1.650 Å
(ohne π–π-Stapel-W.-W.)						
$[Fe(\mathbf{23})](ClO_4)_2$	76.2°	47.6°	1.237	4.420 Å	4.094 Å	1.666 Å
(mit π–π-Stapel-W.-W.)						
$Fe(\mathbf{23})^{2+}$(ber.)*	76.2°	47.3°	1.234	4.456 Å	4.164 Å	1.587 Å
(HS, ohne π–π-Stapel-W.-W.)						
$Zn(\mathbf{23})^{2+}$(ber.)†	76.3°	46.7°	1.236	4.416 Å	4.190 Å	1.395 Å
(ohne π–π-Stapel-W.-W.)						

†DFT: BP86, RI, TZVP

Im Uhrzeigersinn resultiert ein trigonales Prisma ($\Theta = 0°$), bei dem der normaliserte Biss kleiner ist als im Oktaeder. Gegen den Uhrzeigersinn hat das entsprechende trigonale Prisma ($\Theta = 120°$) größere Werte für den normalisierten Biss. Im Fall des Eisenkomplexes **25** würde wegen kleiner Werte des normalisierten Bisses von 1.234 und 1.237 folglich der BAILAR-Mechanismus im Uhrzeigersinn ablaufen.
Theoretische Berechnungen am Fe-Komplex **25** (*high spin*- und *low spin*-Zustand) und am Zn-Komplex **26** wurden in Zusammenarbeit mit mit John Boyd und Dr. Gerald Hörner erstellt. Für diese Zwecke wurde die von Frank Neese entwickelte Programmsuite ORCA 2.9.1 verwendet.[91] Hierbei wurde das GGA-Dichtefunktional BP86 mit tripel-ζ-Basissatz angewendet und Geometrieoptimierungen mit Einkristallstrukturdaten von Verbindung **25** als Ausgangsgeometrien durchgeführt. Ausgewählte Strukturparameter aus den Berechnungen sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Die Abweichungen von den experimentellen Daten der Einkristallstrukuranalyse gemittelt für alle Werte der Eisen-Stickstoff-Bindungen im Vergleich zu den berechneten (beide ohne π–π-Stapel-W.-W.) beträgt 1.3 %. Für die Parameter des rechtwinkligen Dreieck beträgt die Differenz 2.2 % und für die Biss- und Torsionswinkel 0.7 respektive 1.3 %. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist folglich sehr gut.
Diese Daten wurden als Grundlage für eine weitere DFT-Rechnung mit dem B3LYP*-Funktional verwendet. Ziel dieser Rechnung war es verlässliche Daten für die Spindichten der einzelnen Atome, insbesondere in direkter Umgebung des Eisenatoms zu bekommen, da das BP86-Funktional hierfür ungeeignet ist. Die Restspindichten wiederum stehen in einem linearen Zusammenhang mit den Verschiebungen der Resonanzen in NMR-Spektren mit KNIGHT-Shift (auf Grund von Paramagnetismus verschobenen und verbreiterten Signalen).[92] Mit folgender Gleichung 1 berechnet sich die chemische Verschiebung:

$$\delta_{obs} = \delta_{orb} + \delta_{hf} \cong \delta_{orb} + \delta_{con} + \delta_{pc}. \quad (1)$$

Hier ist δ_{obs} die beobachtete Verschiebung der Resonanz, die sich additiv zusammensetzt aus dem „orbital shift“ (δ_{orb}), welcher in diamagnetischen Molekülen den bedeutendsten Beitrag liefert, und dem temperaturabhängigen „hyperfine shift“ (δ_{hf}), welcher bei paramagnetischen Proben großen Einfluss nimmt. Die Hyperfeinverschiebung wiederum setzt sich – kleinere isotrope und anisotrope Beiträge außer Acht gelassen – aus zwei Komponenten zusammen, namentlich dem „Fermi contact shift“ (δ_{con}) und dem

„pseudo contact shift“ (δ_{pc}). Die Pseudokontaktverschiebung, verursacht durch dipolare Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen und dem magnetischen Moment des Kerns *durch den Raum*, spielt eine untergeordnete Rolle. Den Hauptbeitrag liefert die Fermi-Kontaktverschiebung, verursacht durch Kopplung ungepaarter Elektronen mit dem Atomkern *über chemische Bindungen*. Über Gleichung 2 lässt sich dieser Beitrag berechnen.

$$\delta_{con} = \frac{\mu_0 \mu_B g_e^2}{9k} \cdot \frac{(S+1)}{T} \rho_{\alpha\beta} \tag{2}$$

Der gesamte Term vor der Rest-Spindichte $\rho_{\alpha\beta}$ ist bei gegebener Temperatur und Kernspin konstant. Somit lässt sich mit Hilfe der ermittelten Spindichten aus den DFT-Berechnungen die Verschiebung der NMR-Signale berechnen.[93–95] Dies ist für die Zuordnung der Resonanzen der paramagnetischen Verbindung **25**, wie im Folgenden gezeigt wird, von Bedeutung.

Wie aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des freien Liganden **23** bei Raumtemperatur ersichtlich, weist die Verbindung in Lösung C_{4v}-Symmetrie auf (s. Abbildung 43 auf Seite 49). Durch die Koordination des Eisen(II)-Ions wird die Symmetrie jedoch erniedrigt. Bei einer perfekt oktaedrischen 1:1-Koordination, wobei je eine Pyridin-Oxadiazol-Einheit als Bidentat fungiert, erwartete man für die nicht-koordinierende Einheit Resonanzen wie im freien Liganden **23**. Für die oktaedrische Koordinationseinheit wäre es ein vergleichbares Muster an Resonanzen, lediglich mit dreifacher Intensität und entsprechend (paramagnetisch) verschoben und/oder verbreitert. Die Signale der relativ rigiden Calix[4]aren-Grundeinheit sollten nicht oder zumindest kaum von der Koordination beeinflusst sein. Üblicherweise werden auf Grund größerer Absolutwerte für die Berechnungen der Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum Spindichten von ^{13}C-Kernen herangezogen. Die Löslichkeit des Komplexes **25** (und auch **26**) ist in gängigen Lösungsmitteln nicht sehr gut. In Lösungsmittel wie DMSO ist zwar gute Löslichkeit gegeben, allerdings zeigt sich hierbei schnell vollständige Dekoordination. Als einzig geeignet stellten sich Aceton, Nitromethan und Acetonitril heraus, wobei bei diesen Lösungsmitteln die Löslichkeit nicht so gut war, dass gut aufgelöste ^{13}C-NMR-Spektren erhalten werden konnten. Für weitergehende Untersuchungen allerdings könnte eine Ligandsynthese von **23** mit ^{13}C angereichertem 2-Chlorpyridin hilfreich sein (s. Abbildung 40 auf Seite 47).
Abbildung 51 zeigt das sehr gut aufgelöste ^{1}H-NMR-Spektrum der paramagnetischen

Verbindung **25**.

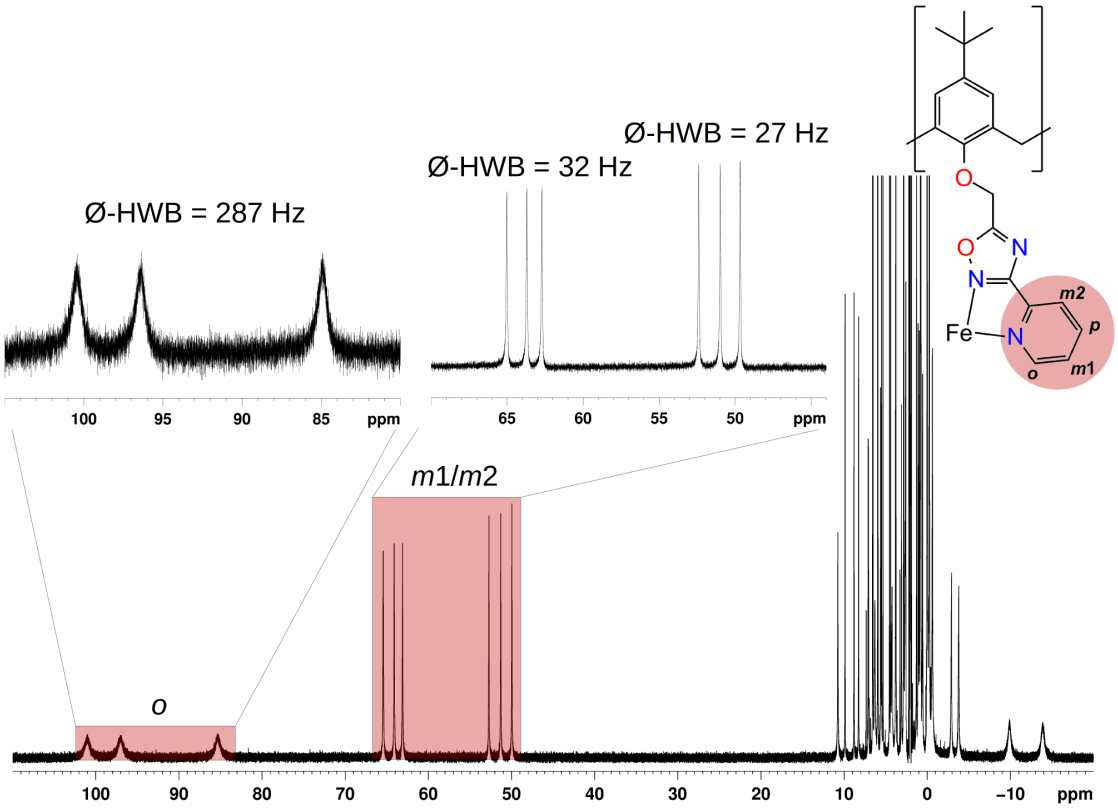
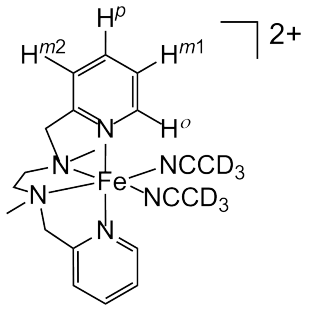


Abbildung 51: ^{1}H-NMR-Spektrum von [Fe(**23**)]$(ClO_4)_2$ in [D_6]Aceton (400 MHz, RT). Hervorgehoben sind die Resonanzen der an der Koordination beteiligten Pyridin-Einheiten, insbesondere im Tieffeldbereich (*ortho-* und *meta-*Wasserstoffatome). Aufgeführt sind zudem die durchschnittlichen Halbwertsbreiten (HWB) der vergrößerten Signale.

Die Resonanzen erstrecken sich auf eine Breite von 120 ppm. Wenn man das Integral einer einzelnen, isolierten Resonanz im diamagnetischen Bereich des Spektrums als „1“ definiert, so entspricht die Summe der Integrale aller Resonanzen etwas weniger als die von 76 Protonen eines Moelküls **23**. Die Differenz beruht auf den besonders breiten Resonanzen im Tieffeldbereich (zwischen 100 und 85 ppm), deren Integrale 0.8 Protonen entsprechen. Die Signale besitzen bei Raumtemperatur Halbwertsbreiten von bis zu 287 Hz, wodurch sich kein Kopplungsmuster der einzelnen Signale erkennen lässt. Nichtsdestotrotz lassen sich zumindest drei prominente Gruppen von Signalen identifizieren: die erste Gruppe bei 100–85 ppm, die zweite bei 65–63 ppm und die dritte bei 52–50 ppm.

Der chemischen Intuition nach würde man diese Signale den Wasserstoffatomen derjenigen Pyridinringe zuordnen, die sich in direkter Nachbarschaft des paramagnetischen Kerns befinden, also das Eisen koordinativ binden; alle anderen Signale sollten sich im diamagnetischen Bereich von ca. 0 bis 10 ppm befinden. Genaue Zuordnungen der Resonanzen für vergleichbare Systeme in der Literatur sind äußerst selten. Britovsek und Mitarbeiter untersuchten u. a. den HS-Fe(II)-Komplex **27** bezüglich Alkan-Oxidation (Abbildung 52).[96] Das Eisenion wird hierbei vom tetradentaten Ligandensystem BPMEN (N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)ethylen-1,2-diamin) koordiniert, welches erstmals von Anderegg und Wenk 1967 synthetisiert wurde[97] und vor allem durch Que im Kontext hochvalenter Fe-Oxo-Spezies Bekanntheit erlangte.[98]



27

Py-H-Atom	δ in ppm
H^o	146
H^{m1}	43
H^p	3
H^{m2}	42

Abbildung 52: Modellstruktur des HS-Fe(II)-Komplexes **27** (links) und ausgewählte chemische Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrums von **27** in [D_3]Acetonitril bei 343 K (rechts).

Verbindung **27** befindet sich bei höheren Temperaturen (>330 K) vollständig im HS- und bei niedrigeren Temperaturen (<230 K) vollständig im LS-Zustand. So konnten durch VT-NMR- und NOESY-Experimente der diamagnetischen (LS) und paramagnetischen Spezies (HS) alle Resonanzen eindeutig zugeordnet werden. Wie der Auflistung in Abbildung 52 zu entnehmen ist, weist das *ortho*-Pyridin-Proton H^o mit Abstand das am weitesten ins Tieffeld verschobene Signal auf (146 ppm). Die beiden Resonanzen der *meta*-Proton H^{m1}und H^{m2} befinden sich bei 42 bzw. 43, das Signal des *para*-Protons H^p im diamagnetischen Bereich bei 3 ppm.
Auch wenn die Zuordnung der Resonanzen für Verbindung **25** nicht auf diese Art und Weise zu bewerkstelligen ist, lassen durch den Vergleich der Signalabfolge bei Verbindung **27** und der berechneten Restspindichten eindeutige Rückschlüsse ziehen.
In Tabelle 3 sind die berechneten Restspindichten für die Wasserstoffatome aller vier Pyridinringe des Komplexes **25** aufgeführt.

Tabelle 3: Loewdin-Restspindichten (a.u. $\times 10^{-3}$)* für die Wasserstoffatome der Pyridinringe des Eisenkomplexes **25** und die daraus berechnete Fermi-Kontaktverschiebung† (für die Zuordnung der OxaPy-Einheit vgl. Abbildung 56 auf Seite 66)

OxaPy-Einheit	$\rho^{o}_{\alpha\beta}$	$\rho^{m1}_{\alpha\beta}$	$\rho^{p}_{\alpha\beta}$	$\rho^{m2}_{\alpha\beta}$	δ^{o}_{con}	δ^{m1}_{con}	δ^{p}_{con}	δ^{m2}_{con}
C	1.075	0.474	–0.056	0.453	256.0	112.9	–13.3	107.9
A	1.178	0.463	0.008	0.470	280.6	110.3	1.9	111.9
B	1.003	0.404	–0.039	0.407	238.9	96.2	–9.3	96.9
D	0	0	0	0	0	0	0	0

Es lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang erkennen: Die Restspindichten der *ortho*-Wasserstoffatome $\rho^{o}_{\alpha\beta}$ der koordinierenden Pyridin-Oxadiazol-Einheiten sind ungefähr doppeltet so groß wie die der beiden *meta*-Wasserstoffatome $\rho^{m1}_{\alpha\beta}$ und $\rho^{m2}_{\alpha\beta}$. Die sich in *para*-Position befindlichen Wasserstoffatome unterliegen nur noch marginal dem Einfluss des paramagnetischen Kerns (Restspindichten $\rho^{p}_{\alpha\beta} \approx 0$) . Folglich lässt sich die am weitesten ins Tieffeld verschobene Dreiergruppe den *ortho*-Pyridin-Protonen und die beiden anderen Dreiergruppen den *meta*-Pyridin-Protonen zuordnen, was auch stimmig mit den Zuordnungen für den HS-Fe(II)-Komplex ist (Abbildung 52 auf der vorherigen Seite). Ob die *para*-ständigen Pyridin-Protonen für die Signale im negativen Hochfeldbereich verantwortlich sind, kann an dieser Stelle nicht endgültig beantwortet werden. Geringe Restspindichten (bis zu 0.2×10^{-3}) befinden sich außerdem noch auf den Wasserstoffen der Ether-Methylen-Gruppen, weshalb diese Signale auch von diesen Protonen herrühren können. Berechnet man nun nach Formel 2 aus den Restspindichten die Fermi-Kontaktverschiebung δ_{con} (Tabelle 3), so ergeben sich chemische Verschiebungen für die Resonanzen der Pyrdin-Protonen, die über doppelt so groß sind wie im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet wurden. Theoretische chemische Verschiebungen, die näher an den tatsächlichen liegen, könnten durch Rechnungen mit 6-31G*-Basissatz erreicht werden. Wegen ihres großen zeitlichen Aufwands (mehrere Wochen) waren diese Rechnungen jedoch nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit durchführbar.
2D-NMR-Experimente sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tieferen Temperaturen konnten wegen zu schneller T_2-Relaxationszeiten nicht zur eindeutigen Signalzuordnung beitragen.

DFT: B3LYP, RIJCOSX, TZVP
†in ppm

Diffusionskontrollierte NMR-Spektroskopie (DOSY) dient prinzipiell der Trennung von Signalen verschiedener Spezies in Lösung auf Grund unterschiedlicher Diffusion. Hierbei werden eine Serie von Spinechos bei unterschiedlichen Feldgradienten erfasst und deren Signalabfall in Diffusionskoeffizienten umgerechnet. Trägt man nun den Diffusionskoeffizienten D gegen die chemische Verschiebung δ auf, erhält man das zweidimensionale DOSY-Spektrum. Da jedes Molekül einen spezifischen Diffusionskoeffizienten besitzt, gehören alle Signale auf einer Horizontalen zu einer Komponente. Haben zwei Einzelkomponenten gleich starke Wechselwirkung mit dem Medium, dann ist ihre Diffusion nur noch von ihrer räumlichen Gestalt abhängig. Ist die räumlichen Gestalt auch gleich, weisen sie auch denselben Diffusionskoeffizienten auf.
In den Abbildungen 53 und 54 sind die DOSY-Spektren der Komplexe **25** und **26** aufgeführt.

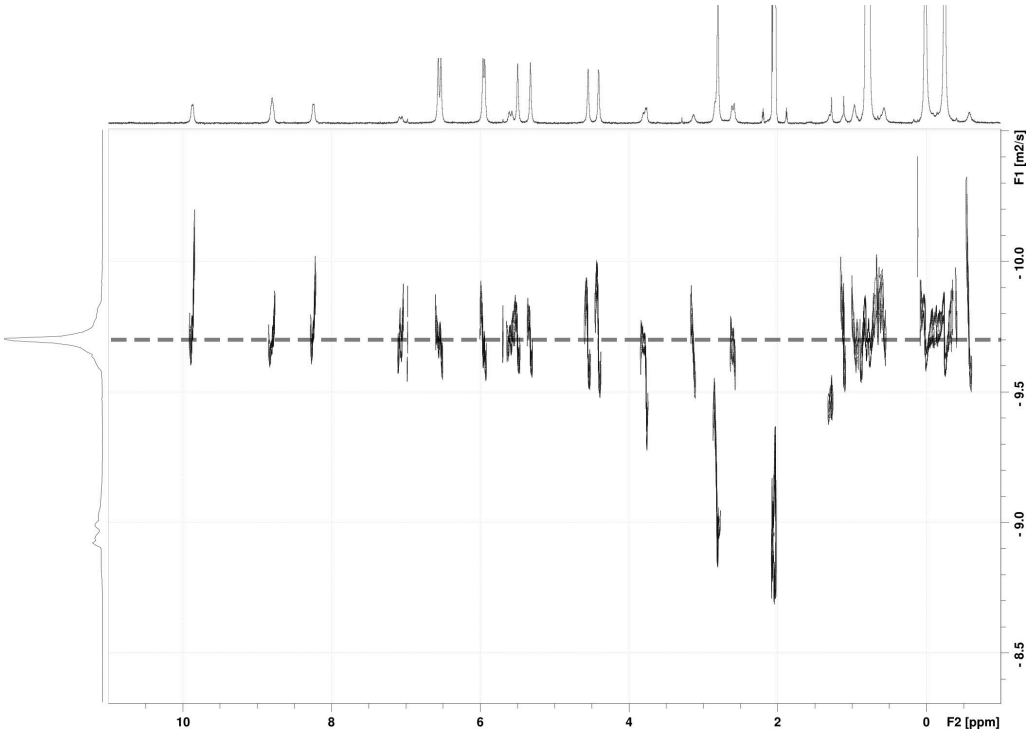


Abbildung 53: DOSY-NMR-Spektrum von Verbindung **25** bei Raumtemperatur in [D_6]Aceton (400 MHz). Auf der horizontalen Achse ist das ^{1}H-NMR-Spektrum und auf der vertikalen Achse der Diffusionkoeffezient der Verbinung aufgetragen.

Sowohl im oberen als auch im unteren Spektrum befindet sich, vom Lösungsmittel bei 8.9 m^2s^{-1} und im unteren Fall zusätzlich vom Wasser bei 9.0 m^2s^{-1} abgesehen, nur

ein Signal auf der vertikalen Achse. Dies zeigt die Einheitlichkeit der gelösten Proben und ist damit ein Nachweis der Existenz nur einer jeweiligen Spezies in Lösung. Beide Komplexe besitzen zudem den gleichen Diffusionskoeffizienten von 9.7 m^2s^{-1}, was für eine große strukturelle Ähnlichkeit des Eisen- und des Zink-Komplexes in Lösung bei Raumtemperatur spricht.

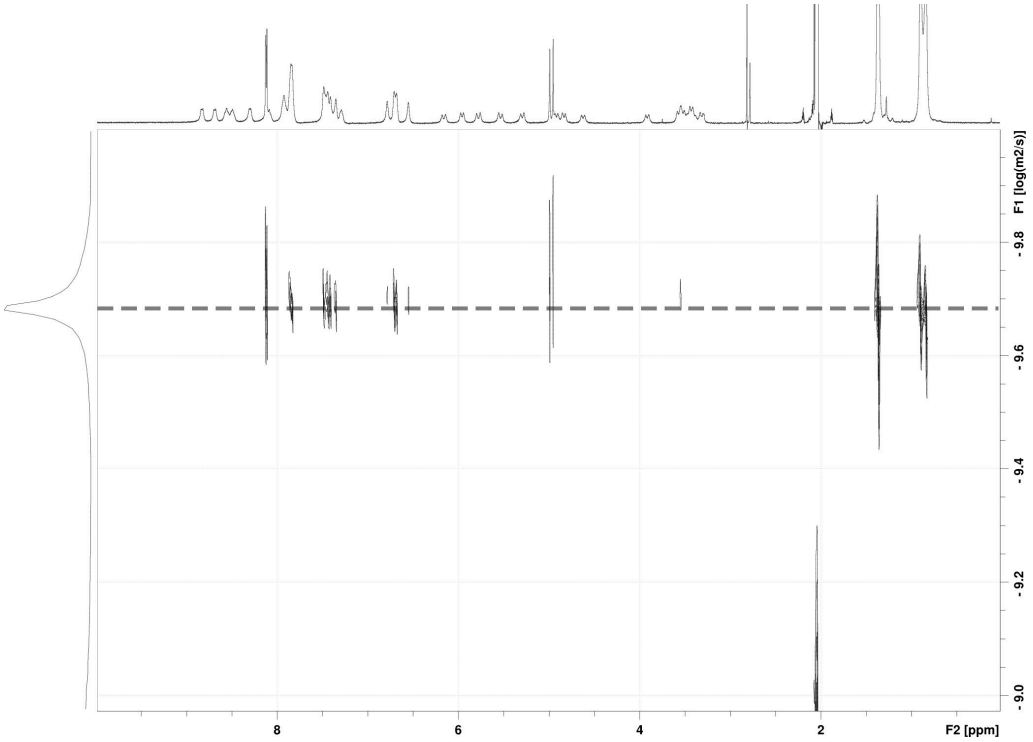


Abbildung 54: DOSY-NMR-Spektrum von Verbindung **26** bei Raumtemperatur in [D_6]Aceton (400 MHz). Auf der horizontalen Achse ist das ^{1}H-NMR-Spektrum und auf der vertikalen Achse der Diffusionkoeffezient der Verbinung aufgetragen.

Im Gegensatz zur Koordination des Eisenions, erhält man bei Koordination von Zn^{2+} durch den Liganden **23** eine diamagnetische Verbindung. Wenn – wie zu erwarten – das Zinkion in gleicher Art und Weise wie das Eisenion koordiniert wird, sollten die NMR-Spektren des Zink-Komplexes **26** ähnliche Muster aufweisen. Soweit aus den Daten des Fe-Komplexes **25** erkennbar, ist davon auszugehen, dass separate Resonanzen für alle Pyridin-Protonen und damit auch der Ether-Methylen-Protonen erhalten werden. Zudem sollten sich wiederum Dreiergruppierungen für die Signale der koordinerenden OxaPy-Einheiten identifizieren lassen.

Abbildung 55 zeigt ^{1}H-NMR-Spektren des Zn-Komplexes **26** und des freien Liganden **23**. Bei Raumtemperatur sind die einzelnen Resonanzen für den Komplex **26** weniger gut aufgelöst und einige Signale überlappen so stark, dass eine eindeutige Zuordnung erschwert ist. Deshalb wurde hier ein gut aufgelöstes Spektrum bei –70 °C zum Vergleich herangezogen.

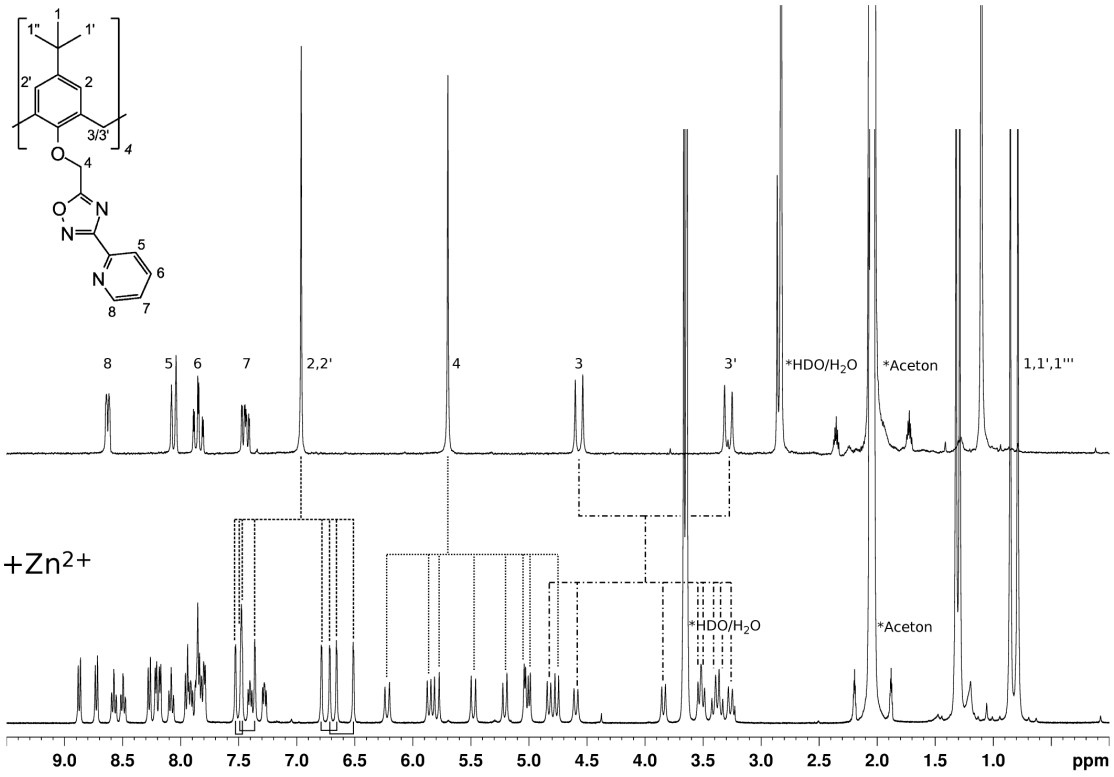


Abbildung 55: Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren des Liganden **23** (oben) bei RT und des Zink-Komplexes **26** (unten) bei –70 °C ([D_6]Aceton, 400 MHz). Zur Verdeutlichung der Aufspaltung der Signale sind für die Phenol-, Ether-Methylen- und verbrückenden Methylen-Einheiten Hilfslinien eingezeichnet.

Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte vorwiegend durch H-H-COSY-Spekten bei tiefen Temperaturen (TT). Wie schon beschrieben, weist der freie Ligand **23** in Lösung C_{4v}-Symmetrie auf: Die acht chemisch inäquivalenten Protonen ergeben acht Signale mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung, wobei die Protonen der Calixaren-Methylen-Gruppen nochmals aufspalten (AB-System) und somit in Summe neun Signale resultieren. Durch die Koordination des Zn^{2+}-Ions wird das Spektrum deutlich komplizierter: Man detektiert 44 unterschiedliche Signale im Bereich von 0.8 bis 8.9 ppm. Die Anzahl

der Resonanzen setzt sich wie folgt zusammen: Jedes Wasserstoffatom unterschiedlicher chemischer Umgebung (Positionsnummer 1-8 nach Skizze in Abbildung 55) ergibt für jede der vier Einheiten ein Signal ($8 \times 4 = 32$). Protonen an Position 2, 3 und 4 (insgesamt 24) spalten zusätzlich noch einmal auf, wodurch man zwölf weitere Signale erhält und daher sich in Summe 44 Resonanzen ergeben. Die Signalaufspaltung im Vergleich Ligand/Komplex für die Phenyl- (Pos. 2), Ether-Methylen- (Pos. 4) und Calixaren-Methylen-Protonen (Pos. 3) ist in Abbildung 55 mit Korrelationslinien aufgezeigt.
Im Bereich von 7.6 bis 6.5 ppm befinden sich zehn Signale. Bis auf die beiden Tripletts bei 7.4 und 7.28 ppm die vom Pyrdin-Wasserstoffatomen stammen, konnten alle Signale dieses Bereichs den Protonen der Phenol-Einheiten zugewiesen werden. Die Summe der Integrale dieser Signale entspricht wie erwartet acht Wasserstoffatomen, wobei das breite Signal bei 7.48 ppm zwei Protonen beinhaltet. Die beiden überlagerten Signale ausgenommen, ist bei jedem weiteren Signal eine Aufspaltung von knapp 2 Hz zu erkennen, die von ^4J-Kopplungen mit benachbarten Ring-Wasserstoffatomen herrührt. Weiterhin lassen sich diese acht Resonanzen in zwei Gruppen einteilen: eine im Tieffeldfeld (7.6–7.2 ppm)und im Bezug dazu eine weiter im Hochfeld (6.8–6.5 ppm). Aufschluss über diese Anordnung liefert die Skizze in Abbildung 56.

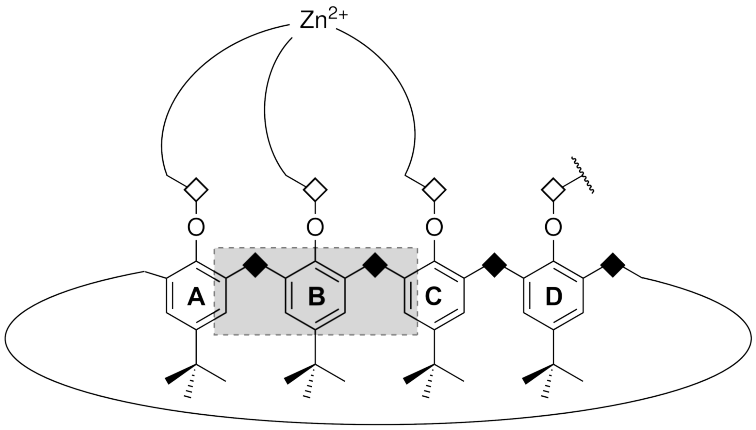


Abbildung 56: Schema der Koordination von **23** mit Zn^{2+}. Methylen-Gruppen der Calix[4]aren-Grundeinheit sind schwarz, Ether-Methylen-Gruppen weiß markiert.

Drei der vier Pyridyl-Oxadiazol-Einheiten sind an der Koordination beteiligt, die andere Einheit ist in Lösung und von tiefen Temperaturen bis Raumtemperatur der Koordinationseinheit abgewandt. Folglich ist die phenolische Einheit *B* von zwei Einheiten

umgeben (*A* und *C*), die das Zn-Atom koordinieren. Einheit *A* und *C* wiederum haben sowohl eine Einheit, die nicht an der Koordination (*D*), als auch eine, die an der Koordination beteiligt ist als direkte Nachbarn (*B*). Daraus resultiert ein „innerer Bereich“ (grauer Bereich), der vier phenolische Wasserstoffatome (zwei zu *B* und jeweils eines zu *A* und *C* gehörig) und vier der acht Protonen der Calixaren-Methylen-Einheiten einschließt. Signale dem „inneren Bereich“ zugehörigen Wasserstoffatome sind stärker Tieffeld verschoben, als Signale für Wasserstoffatome außerhalb dieses Bereichs. Diese wiederum sind bezüglich der Verschiebungen den Signalen des unkoordinierten Liganden ähnlich (vgl. Abbildung 43). Zur weiteren Verdeutlichung kann man Abbildung 49 auf Seite 56 heranziehen: Hier stehen sich dann dementsprechend die unkoordinierte Einheit *D* und *B* als auch *A* und *C* gegenüber.
Aufschlussreich bezüglich der Struktur des Komplexes ist zudem der aliphatische Bereich der Methylen-Protonen des Spektrums. In Abbildung 57 ist neben dem Bereich des ^{1}H-NMR-Sprektrums von 6.5–3 ppm der Verbindung **26** bei –70 °C das Kopplungsmuster dieser 16 Protonen simuliert. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgte durch NOESY- und H-H-COSY-Spektren.

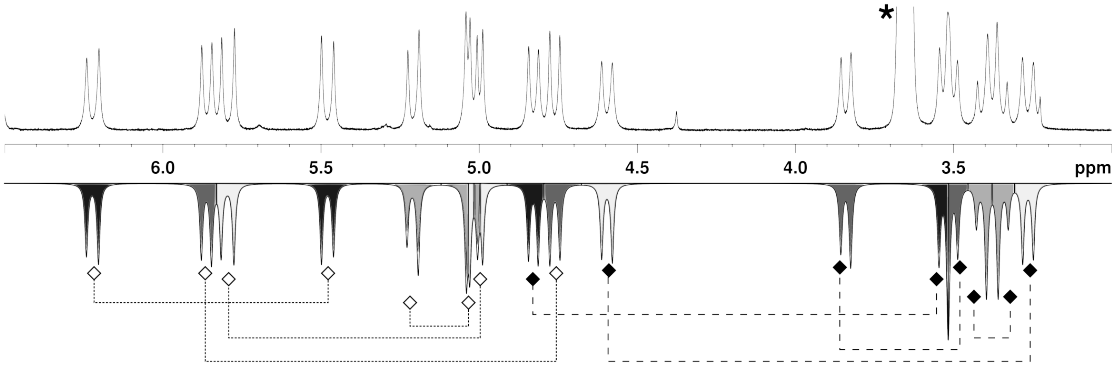


Abbildung 57: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von **26** mit Simulation für die Resonanzen der Methylenprotonen der Calix[4]aren-Grundeinheit (schwarze Quadrate) und der Ether-Funktionen (weiße Quadrate) .

Signale von Protonen einer Methylen-Gruppe sind durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Weiterhin sind Signale der Protonen der Ether-Methylen-Einheiten mit weißen Quadraten und Signale der Protonen der Methylen-Einheiten, die die Phenol-Ringe miteinander verbinden, mit schwarzen Quadraten markiert. Grundsätzlich handelt es sich bei den Signalen des Methylen-Protonen um acht AB-Systeme, folglich werden auch acht Paare von Dubletts erwartet. Bei den „weißen Signalen“ – mit Kopplungskonstanten ^2J von 12.6–16.1 Hz – sind sich drei Zweierpaare durch große Aufspaltungen

($\Delta\delta$ = 0.75–1.1 ppm) ähnlich. Eines bei 5.2/5.0 ppm weist hingegen eine kleine Aufspaltung ($\Delta\delta$ = 0.19 ppm) auf und ist auf Grund der Ähnlichkeit mit den Protonen der Methylen-Einheit des freien Liganden **23** der unkoordinierten Einheit zuzuordnen. Etwas anders und damit dem phenolischen Protonen ähnlich, verhält es sich bei den schwarz markierten Signalen mit Kopplungskonstanten ^2J von 12.5–13.5 Hz: Signale außerhalb des „inneren Bereichs“ (in direkter Nachbarschaft zu *D*, s. graues Kästchen in Abbildung 56) zeigen eine große Aufspaltung ($\Delta\delta$ = 1.3 und 1.36 ppm) und Signale des „inneren Bereichs“ haben kleine Aufspaltungsmuster ($\Delta\delta$ = 0.33 und 0.06 ppm). Erstgenannte ähneln wieder den Protonen der Methylen-Gruppen des freien Liganden **23**. Eine noch genauere Zuordnung der Resonanzen konnte wegen Überlagerungen in den NOESY-Spektren nicht erzielt werden. Man kann somit feststellen, dass wie beim HS-Fe(II)-Komplex **25** von tiefen Temperaturen bis zur Raumtemperatur drei der vier OxaPy-Einheiten an der Koordination des Zinkions beteiligt sind („[3x2]-Koordination“).

Die ^{1}H-NMR-Spektren des Komplexes **26** bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt Abbildung 58 auf der nächsten Seite. Auf Grund des niedrigen Siedepunkts von Aceton, wurde Nitromethan für Hochtemperaturmessungen (HT) verwendet. In beiden Lösungsmitteln sind die jeweiligen Spektren bei Raumtemperatur deckungsgleich. Die beste Aufspaltung und geringste Überlagerung von Signalen erzielt man mit Messungen bei –70 °C. Im mittleren Spektrum bei Raumtemperatur („RT“) sind bereits eine Vielzahl von Resonanzen zu erkennen, allerdings sind die Halbwertsbreiten der Signale relativ groß und infolgedessen Kopplungsmuster schwer zu identifizieren. Messungen bei erhöhten Temperaturen führen zu einer sehr starken Verbreiterung fast aller Signale, bis sie schließlich fast vollständig in der Basislinie verschwinden. Deshalb ist eine akkurate Integration der erkennbar verbleibenden Resonanzen nicht mehr möglich. Im Spektrum bei 68 °Csind noch einige wenige Signale des Ligandengerüsts erkennbar: vier Resonanzen im aromatischen und vier im aliphatischen Bereich. Diese Signalstruktur spricht für eine deutliche Symmetrieerhöhung. Bei 7.92 ppm befindet sich ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 4.7 Hz, welches sich aus Protonen in der *ortho*-Position des Pyridin-Rings (8.21 und 8.18 ppm bei –70 °C) ableitet.

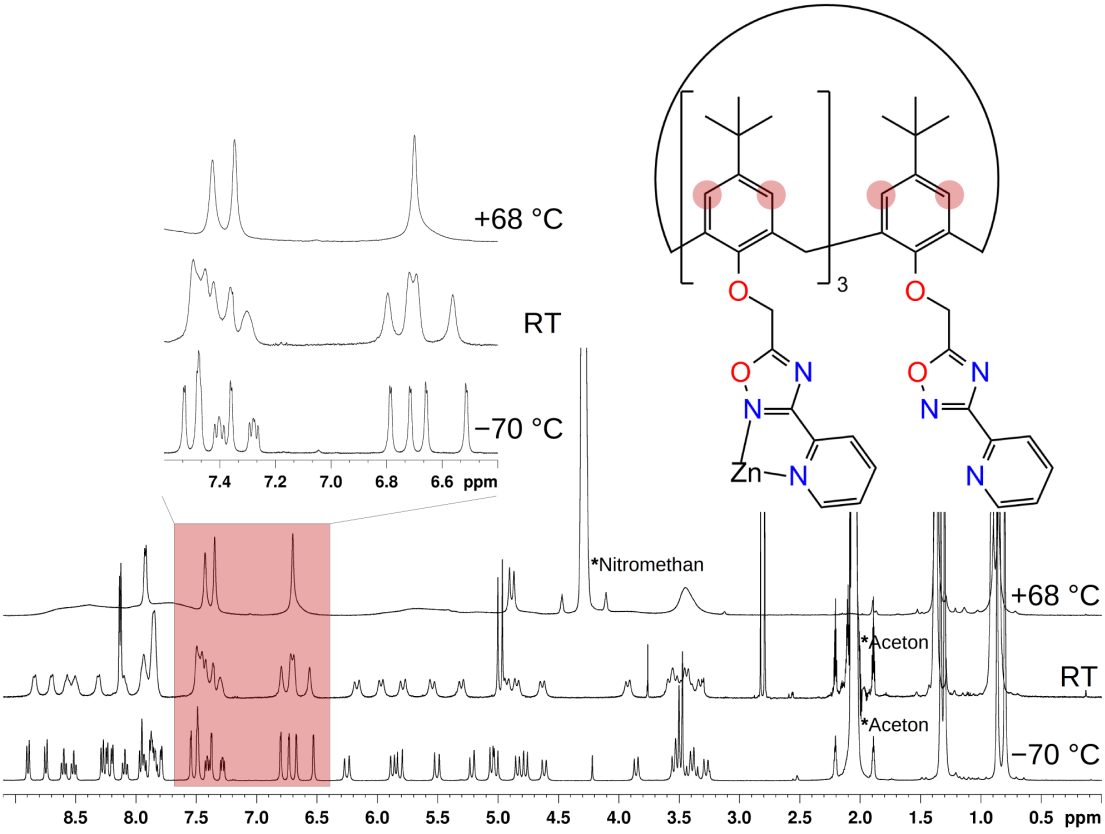


Abbildung 58: ^{1}H-NMR-Spektren von [Zn(**23**)]$(ClO_4)_2$ bei verschiedenen Temperaturen (400 MHz). Hervorgehoben ist der Bereich für die Resonanzen der Wasserstoffatome der Phenol-Einheiten.

Der Grund, wieso diese Signale relativ gut aufgelöst sind, könnte der sein, dass diese Protonen Pyridin-Ringen angehören, die das Zink binden und somit am freien Schwingen gehindert sind. Weiter Hochfeld folgen drei Singuletts der phenolischen Protonen bei 7.43, 7.35 und 6.70 ppm, die bei tiefen Temperaturen noch als separate Signale zu erkennen waren. Die Temperaturabhängigkeit dieser Resonanzen sind in Abbildung 59 illustriert.

Wie bereits weiter oben erläutert, sind die Signale weiter im Tieffeld dem „inneren Bereich“ und die Signale weiter im Hochfeld dem Teil des Moleküls außerhalb dieses Bereichs zugeordnet (Abbildung 56). Bei 68 °C werden die vier Signale des „inneren Bereichs“ zu zwei Singuletts und die vier Signale außerhalb zu einem Singulett. Das Dublett bei 4.89 ppm rührt von zwei Dubletts von zwei unterschiedlichen Ether-Methylen-Protonen (5.02 und 5.01 ppm bei –70 °C) bei tiefen Temperaturen her. Für die Resonanzen der

Calixaren-Methylen-Protonen erkennt man lediglich noch ein sehr breites Singulett bei 3.45 ppm. Schließlich findet man noch zwei Singuletts für zwei nicht äquivalente Gruppen von *t*-Butyl-Einheiten. All das spräche dafür, dass sich durch Temperaturerhöhung eine OxaPy-Einheit vom Koordinationszentrum entfernt und die beiden restlichen bidentaten Pyridyl-Oxadiazol-Einheiten das Zinkatom binden. In diesem Fall könnte man folglich für den polydentaten Liganden **23** einen Übergang der oktaedrischen [3x2]- in eine tetraedrische [2x2]-Koordination mit dem Zn^{2+}-Ion postulieren. Fraglich ist, ob zwei benachbarte oder zwei gegenüberliegende OxaPy-Einheiten an der Bindung des Zinks beteiligt sind.

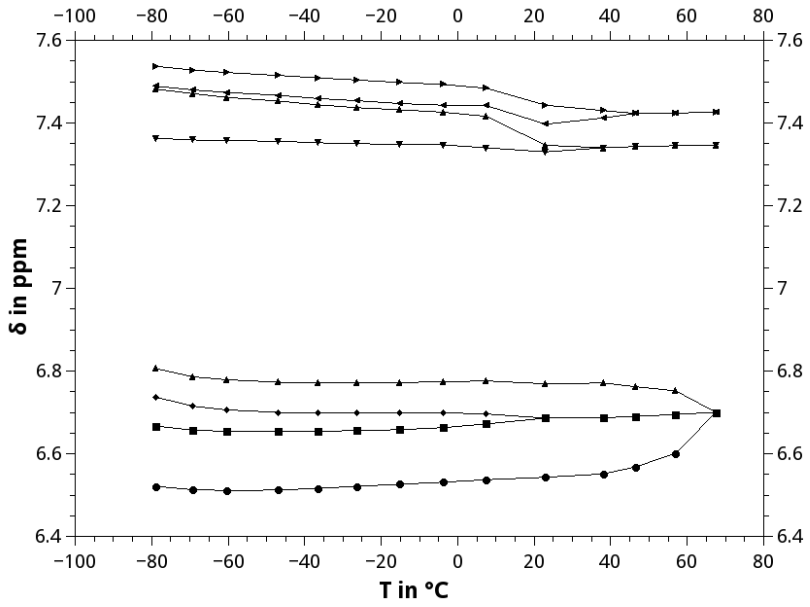


Abbildung 59: Temperaturabhängigkeit der Resonanzen der phenolischen Protonen. Bei tiefen Temperaturen sind acht separate Signale zu erkennen, die sich bei hohen Temperaturen zu drei Signalen vereinen.

Auf Basis der vorliegenden Daten kann hierzu keine endgültige Aussage getroffen werden, da Signale der unterschiedlichen Gruppen (Pyrdin-, Ether-Methylen-, Phenol-, ...) nicht eindeutig einander zugeordnet werden können. Literaturbekannt sind nur Komplexverbindungen von Calix[4]arenen, bei denen das Metallatom an Liganden gebunden ist, die sich bezüglich des Grundgerüsts gegenüberstehen.[99] Allerdings sind häufig die Ligandensysteme von vornherein so konstruiert, dass nur die gegenüberliegenden Einheiten probate Liganden zur Koordination tragen oder gar das Calix[4]aren nicht in der *cone*-, sondern in der *1,3-alternate*-Konformation vorliegt (s. Abbildung 29 auf Seite 33).

Für den Fe-Komplex **25** wurden ebenso VT-^{1}H-NMR-Experimente im Bereich von –79 bis +84 °C durchgeführt. Die Wahl der Lösungsmittel war analog zu de Messungen des Zn-Komplexes: Aceton bei TT-, Nitromethan bei HT-Messungen. Ab Temperaturen oberhalb von 84° C ist ein „Shimmen“ der Probe auf Grund des nahen Siedepunktes von [D_3]Nitromethan (Sdp.: 100 °C) nicht mehr möglich. Mit sinkender Temperatur erhöht sich die Spektralbreite von 120 ppm bei 23 °C auf bis zu 190 ppm bei –79 °C. Vor allem die schon bei Raumtemperatur paramagnetisch verschobenen und verbreiterten Resonanzen werden noch breiter und verschieben sich noch weiter ins Tief- bzw. Hochfeld. Der gegenteilige Effekt, dass sich die spektrale Breite des Spektrums verkleinert, ist bei den HT-Spektren zu beobachten: Bei 84 °C ist sie nur noch 100 ppm. Zudem werden die Resonanzen mit zunehmender Temperatur immer breiter. Hinweise in den Spektren darauf, dass sich die Koordination des Zentralmetalls wie beim Zink-Komplex **26** verändert, lässt sich für den Eisen-Komplex im gesamten Temperaturbereich nicht erkennen.

2.3 Komplexe mit N5- und N3P-Donoren

2.3.1 Mangan(II)-Komplex des pyN_4

Oktaedrische Komplexverbindungen des pyN_4 von Übergangsmetallionen des Eisens, Nickels, Kupfers und Zinks sind beschrieben und vollständig charakterisiert.[30] Metallkomplexe des pyN_4 mit Manganionen sind bis dato unbekannt.
Der Mangan(II)-Komplex [Mn(**5**)Br]Br (**32**) konnte auf zwei verschiedene Weisen synthetisiert werden. Der erste Syntheseweg beinhaltete ausgehend von $pyN_4 \cdot 4HBr \cdot MeOH$ die Freisetzung des Tetraamins mit Natriummethanolat in Methanol. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde mit THF extrahiert, wiederum das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Methanol aufgenommen und schließlich mit einer ethanolischen Lösung von $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ versetzt. Aus der resultierenden orangefarbenen Lösung konnten durch Etherdiffusion nach einigen Tagen geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Abbildung 60 gibt die Struktur des Komplexes **32** wieder.

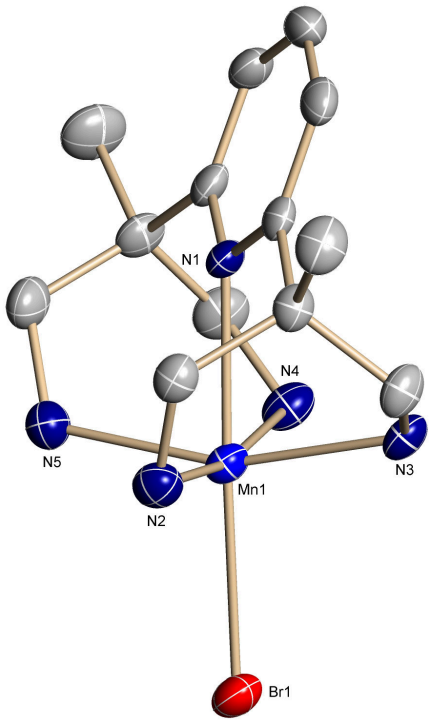


Abbildung 60: Festkörperstruktur von [Mn(**5**)Br]Br bei 150 K (50 %-Wahrscheinlichkeitsellipsoide, Gegenionen und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Verbindung **32** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c$. Die Fe–N-Bindungsabstände im verzerrt oktaedrische Komplex betragen zwischen 2.228(4) und 2.239(3) Å für die äquatorialen Amin-Donoren (N2-N5) und 2.329(3) Å für das axiale Pyridin-Stickstoffatom (N1). Die Fe–Br-Bindung hat eine Länge von 2.663(8) Å, wobei der Winkel N1–Fe–Br1 einen Betrag von fast nahezu 180° aufweist (177.14(8)°). Bezüglich einer gedachten Ebene, die von den vier primären Aminen aufgespannt wird, ist das Eisenatom 0.283 Å entfernt. Der Pyridinring hat eine Neigung bezüglich dieser N4-Ebene von 23.6(2)°, die in vergleichbarer Größenordnung auch bei allen anderen Übergangsmetallkomplexen des pyN_4 auftritt.

Der zweite Syntheseweg lief über die Umsetzung des in methanolischer Lösung durch Lihtiummethanolat freigesetzte pyN_4 mit $MnBr(CO)_5$. Um den Vorläuferkomplex zu lösen musste noch Dichlormethan zugegeben werden. Nach einem Tag erhielt man auch hier eine orange-braune Lösung, aus der man wiederum durch Diffusion von Diethyletherdampf Einkristalle erhielt. Die XRD-Messung ergab dieselbe Festkörperstruktur wie bei der vorherigen Reaktionsführung (Abbildung 60). Auch hier liegt das Manganatom in der Oxidationsstufe +2 vor, es muss folglich in Lösung oxidiert worden sein. $MnBr(CO)_5$ ist nicht lichtstabil. Es konnte nicht vollends jeglicher Lichtzutritt während der Umsetzung ausgeschlossen werden. Es könnte durch eine Zersetzung von $MnBr(CO)_5$ Brom freigesetzt worden sein, dass dann Mn(I) zu Mn(II) oxidierte. Im Unterschied zur Bildung des Komplexes mit $MnBr_2$ war die Ausbeute hierbei auch unter 10 %, weswegen dieser Syntheseweg nicht zu bevorzugen ist.

2.3.2 Eisen(II)- und Nickel(II)-Komplexe des py_3MePPh_2

Im Arbeitskreis wurde von Alper Ünal eine effektive Methode zur Darstellung ders Trispyridin-Einheit „py_3Me“ entwickelt.[100] Mit diesem Baustein und Halogenid-Derivaten davon (Py_3Cl, etc.) lassen sich auf einfache Art und Weise Pentakis- und Trispyridin-Liganden mit N5- bzw. N4-Donosatz synthetisieren (Abbildung 61).

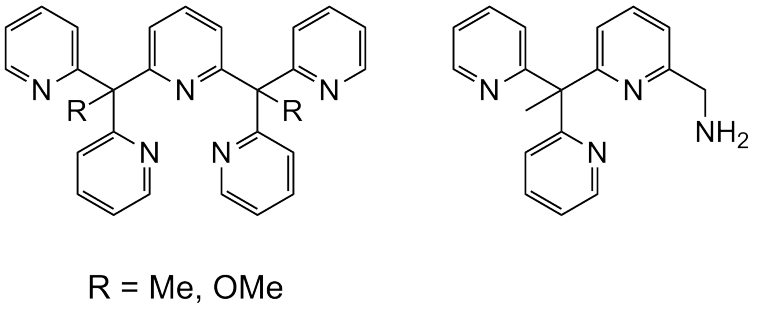
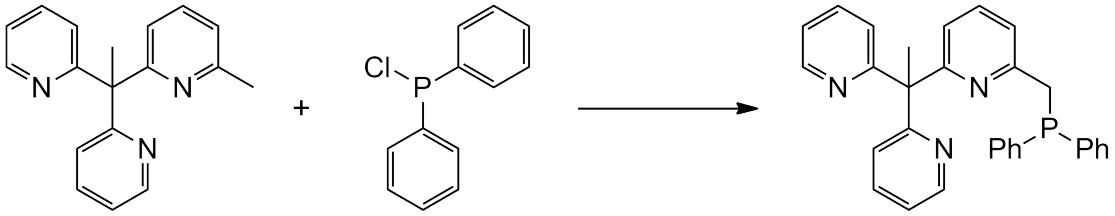


Abbildung 61: Pentakis- und Trispyridin-Liganden mit N5- bzw. N4-Donosatz.

Das Ziel war die Synthese eines gemischten N-P-Donors. Durch Eliminierung eines Wasserstoffatoms an der Methylgruppe in 2-Position des Pyridin-Rings von py_3Me und anschließender Reaktion mit einem Phosphanhalogenid, könnte man so einen N3P-Donor erhalten. Abbildung 62 skizziert die Synthese des Liganden py_3MePPh_2 (**33**).



33

Abbildung 62: Synthese von N3P-Liganden **33**. 1. *n*-BuLi, Et_2O/THF, 0 °C; 2. Ph_2PCl, THF, -80 °C; 3. $NaHCO_3$, H_2O

Unter Schlenk-Bedingungen wurde unter Eisbadkühlung py_3Me mit *n*-Buthylithium in Diethylether versetzt. Die tiefrote Suspension wurde nach Zugabe von THF* das gewünschte Produkt mit einer Lösung von Diphenylphosphanchlorid in THF versetzt. Beim

*Es wurde angenommen, dass das gewünschte Produkt in THF im Vergleich zu Diethylether weniger gut löslich ist und deswegen nach dem Enstehen aus der Reaktionslösung ausfällt, was sich auch bewahrheitete.

langsamen Erwärmen entstand eine hellbraune Lösung, die nach Neutralisation mit wässriger $NaHCO_3$-Lösung mit Diethylether extrahiert wurde. Der orangefarbene Feststoff wurde noch mit Hexan digeriert und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug 70 %. Die Reinheit des Rohprodukts war für die darauf folgenden Komplexierungsreaktionen ausreichend.

Das wasserfreie Eisen(II)bromid wurde unter SCHLENK-Bedingungen in Methanol suspendiert und mit einer methanolischen Lösung des Liganden **33** versetzt. Innerhalb von mehreren Stunden verfärbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot und aus der zwischenzeitlich entstandenen Lösung bildete sich ein Niederschlag. Nach Filtration, Waschen mit Diethylether und Trocknung erhielt man den Eisen(II)-Komplex der Zusammensetzung $Fe(py_3MePPh_2)Br_2$ (**34**) in 83 %iger Ausbeute als gelb-orangefarbenen Feststoff. Aus einer Acetonitril-Lösung von **34** konnten durch Diffusion von Diethyletherdampf bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Abbildung 63 zeigt die Struktur des Komplexes **34**.

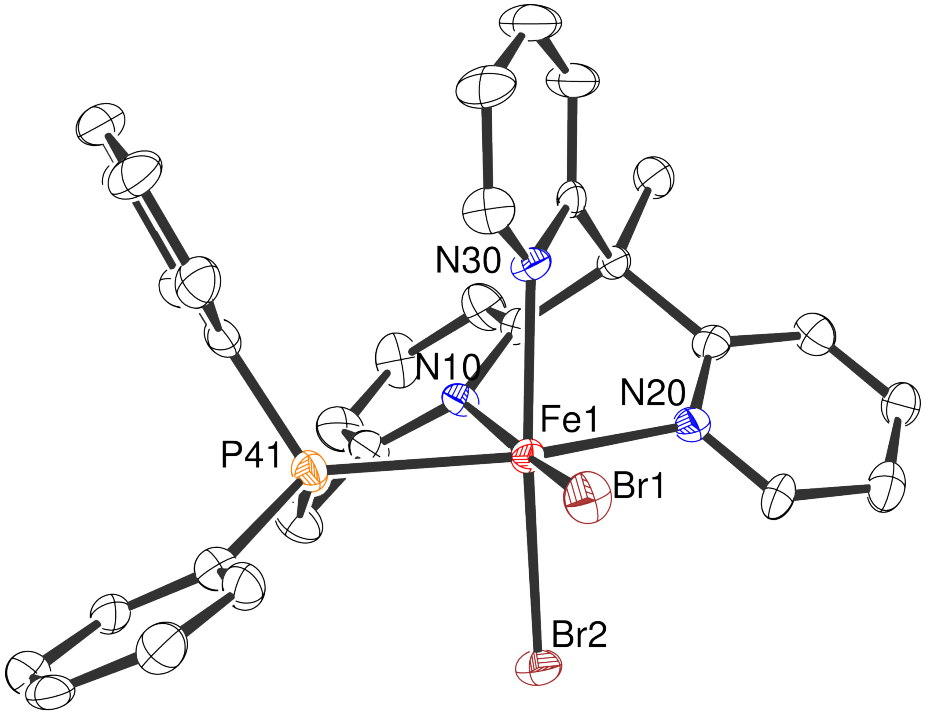


Abbildung 63: Festkörperstruktur von Fe(**33**)Br_2 bei 150 K (50 %-Wahrscheinlichkeitsellipsoide, Solvensmoleküle und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Der Neutralkomplex **34** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der Elementarzelle befindet sich zusätzlich ein Acetonitril pro Formeleinheit. Die Fe–N-Binungsabstände variieren stark. Der verzerrt oktaedrische Komplex liegt anscheinend mit einer durchschnittlichen Fe–N-Bindungslänge von 2.2 Å im *high spin*-Zustand vor. Die beiden äquatorialen Bindungen sind 2.142(4) (Fe1–N20, *trans*-ständig zum Phosphan) und 2.248(5) Å (Fe1–N10) lang. Zwischen Fe1 und N30 beträgt der Abstand 2.201(4) Å. Die längere Bindung im Vergleich von Fe1–N10 zu Fe1–N30 (beide *trans*-ständig zu den Bromid-Liganden) ist mit den etwas schlechteren Donor-Eigenschaften des Pyridinylrests gegenüber denen des Pyridylrests zu erklären. Ungewöhnlich lang ist die Fe–P-Bindung mit 2.511(2) Å. Ein Grund für die Bindungsaufweitung könnten durch π-Rückbindungsanteile teilweise besetzte σ^*-Orbitale des Phosphans sein.[101]
Mit gleicher Methode wurde mit wasserfreiem $NiBr_2$ der Komplex Ni(**33**)Br_2(**35**) dargestellt. Es konnte tiefgrünes, allerdings nur mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 72 % gewonnen werden. Hochauflösende ESI-MS-Spektren sprechen jedoch eindeutig für die Existenz der Verbindung.

Bei der Ligandsynthese und den Komplexierungsreaktionen handelt es sich um erste Versuche. Weiterführende Untersuchungen und Optimierungsschritte wurden aus Zeitgründen nicht unternommen.

3 Experimentalteil

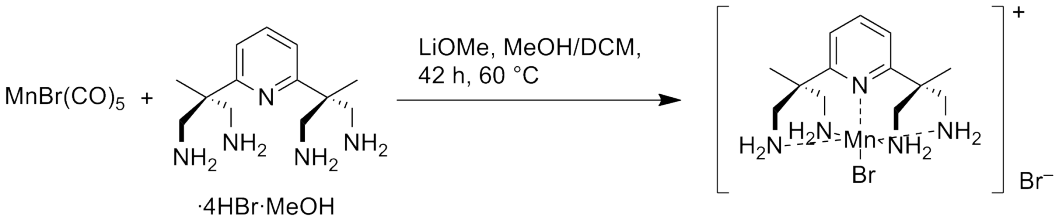
3.1 Allgemeines

Luft- und/oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden mithilfe der SCHLENK-Technik unter N_2-Schutzgas-Atmosphäre und im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) gehandhabt. Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden von den Firmen *Acros*, *Sigma-Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Merck* und *TCI Europe* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon (Diethylether, THF, Toluol, Hexan, Pentan; für reine Kohlenwasserstoffe wurde aufgrund der geringen Löslichkeit des Benzophenons 0.5 Vol.-% Tetraethylenglykoldimethylether hinzugefügt), Magnesium (Methanol, Ethanol), B_2O_3 (Acetonitril), $CaCl_2$ (*i*-Propanol) bzw. Molekularsieb 3 Å/4 Å (Dichlormethan, Chloroform, 1,1,2,2-Tetrachlorethan) getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch vom Trockenmittel abdestilliert. Säulenchromatographische Trennungen erfolgten an neutralem Kieselgel (*GRACE Davison*) mit einem Porendurchmesser von 40–63 µm.

Die analytischen Messungen wurden wie folgt durchgeführt: **^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR-Spektroskopie**: Die Proben wurden bei RT in 5 mm-Röhrchen an Spektrometern der Firma *Bruker* aufgenommen: *ARX 200* (^{1}H, 200.13 MHz; ^{13}C, 50.32 MHz; ^{31}P, 80.95 MHz), *ARX 400* (^{1}H, 400.13 MHz; ^{13}C, 100.64 MHz; ^{31}P, 161.97 MHz). Routine-^{13}C-NMR-Spektren sind ^{1}H-Breitband-entkoppelt. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zur Rest-^{1}H- bzw. ^{13}C-Absorption des verwendeten deuterierten Lösungsmittels angegeben (interner Standard). Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten in den ^{1}H-NMR- Spektren wurden nicht ermittelt. Die Zuordnung der Signale erfolgte mitunter mittels 2D-NMR-Spektroskopie (COSY, HMBC, HMQC). **Massenspektrometrie (MS)**: EI-Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs *Varian MAT 311 A* mit *AMD-Intectra*-Sektorfeld-Analysator (Konfiguration BE, 70 eV), ESI-Massenspektren mit einem *Thermo Scientific Orbitrap LTQ XL* (Sprayspannung: 5 kV, Quellentemperatur: 275 °C, Lösungsmittel: MeOH mit 0.1 % HCOOH) aufgenommen. **Infrarot-Spektroskopie (IR)**: Die Proben wurden als KBr-Pressling an einem *Nicolet Magna System 750* gemessen. Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand entsprechender Literatur.[102] **Elementaranalysen (EA)**: Die Proben wurden verbrennungsanalytisch an einem *Thermo Finnigan EA-GER 300*-Gerät *(Flash 1112 Series)* gemessen und dabei der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff quantitativ bestimmt. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. **Einkristall-Röntgenstrukturanalysen**: Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Diffraktometer des Typs *Bruker-Nonius KappaCCD* bzw. *Oxford Diffrac-*

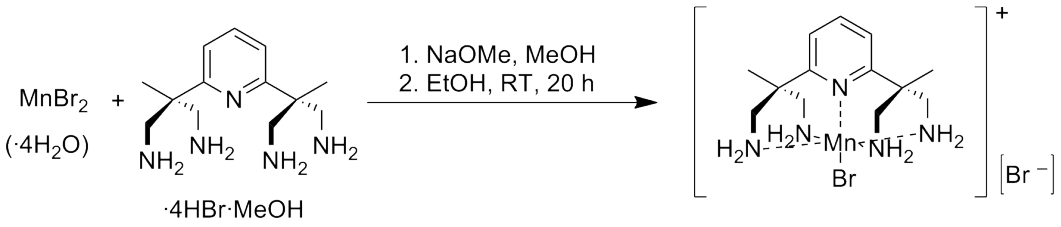
tion Xcalibur S – ausgestattet mit einem *Sapphire*-CCD-Detektor, einer Mo-K_α-Quelle ($\lambda = 0.71073$ Å) und einem Graphitmonochromator – bei 150 K gesammelt. Zur semiempirischen Absorptionskorrektur auf der Basis mehrfacher Scans wurde, wenn erforderlich, SADABS verwendet.[103] Die Strukturen wurden mit SHELXS-97 unter Anwendung Direkter Methoden gelöst und anschließend mit SHELXL-97 unter Benutzung der Kleinste-Quadrate-Methode mit vollständiger Matrix gegen F^2-Daten verfeinert.[104] Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Sämtliche Wasserstoffatome befinden sich in nach geometrischen Gesichtspunkten berechneten Lagen und wurden mit einem isotropen Auslenkungsparameter versehen, der dem 1.2- bzw. 1.5-fachen des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des die Wasserstoffatome tragenden C-, N- bzw. O-Atomes entspricht. Die Molekülgrafiken wurden mit ORTEP-3 erzeugt.[105] **Theoretische Berechnungen**: Kraftfeldrechnungen (UFF) wurden mit dem Programm AVOGADRO (Version 1.10) und dessen Implementierung openBABEL erzeugt.[52, 53, 106] Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden mit dem Programm ORCA (Version 2.91) durchgeführt.[91] Für Geometrieoptimisierungen wurden sowohl das GGA-Funktional BP86 als auch das Hybrid-Dichtefunktional B3LYP* eingesetzt.[107–109]

3.1.1 [MnBr(pyN$_4$)]Br



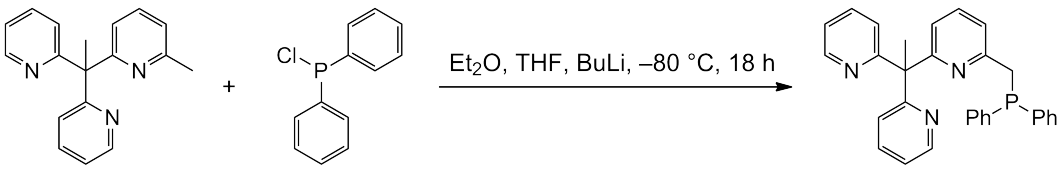
Syntheseweg A: In einem Einhalsschlenkkolben wurde unter Inertbedingungen pyN$_4$ · 4HBr · MeOH (262 mg, 0.432 mmol), methanolisches LiOMe (2 ml, 2 mmol, 1 N) und MeOH (2 ml) vorgelegt (farblose Lösung). In einem separaten Schlenkrohr wurde [MnBr(CO)$_5$] (118.2 mg, 0.430 mmol) abgewogen und dann unter Rühren zum Reaktionsgemisch gegeben. Um vollständig zu überführen, wurde mit MeOH (2 ml) gespült. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 60 °C 42 Stunden lang gerührt. Da sich der Mangan-Vorläufer nicht komplett in MeOH löste, wurde DCM (3 ml) zugegeben. Nach 19 Stunden war eine gelblich-braune Lösung mit wenig farblosem Feststoff entstanden. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Kanülenfiltration vom Feststoff getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 40 °C entfernt. Es blieb ein

gelblich-oranger Feststoff zurück, der im ^{1}H-NMR-Spektrum in MeOH-d_4 paramagnetische Verschiebung und Verbreiterung der Signale aufweist. Gelb-orange Einkristalle konnten durch Etherdiffusion in eine methanolische Lösung erhalten werden.



Syntheseweg B: In einen Einhalsschlenkkolben wurden unter Inertbedingungen $pyN_4 \cdot 4HBr \cdot MeOH$ (478 mg, 0.787 mmol) und NaOEt (280 mg, 4.11 mmol) abgewogen und mit MeOH (5 ml) gelöst. Das Lösungsmittel der geblichen Lösung wurde bei 40 °C im Hochvakuum entfernt. Der resultierende gelbliche Feststoff wurde zwei Minuten lang mit THF (5 ml) gerührt und mittels Kanülenfiltration abgetrennt. Das THF der pyN_4-Lösung wurde wiederum bei 40 °C im Hochvakuum entfernt, wonach ein bräunliches Öl resultierte. In einem weiteren Schlenkrohr wurde $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ mit EtOH (2 ml) gelöst. Diese Lösung wurde auf eine Lösung des pentadentaten Liganden in MeOH (3 ml) gegeben, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entstand. Nach 20 Stunden wurde der Niederschlag abgetrennt. Aus der Lösung konnten mittels Etherdiffusion gelb-orange Einkristalle erhalten werden. Der Versuch wurde auch mit wasserfreiem $MnBr_2$ durchgeführt, was zum gleichen Ergebnis führte.

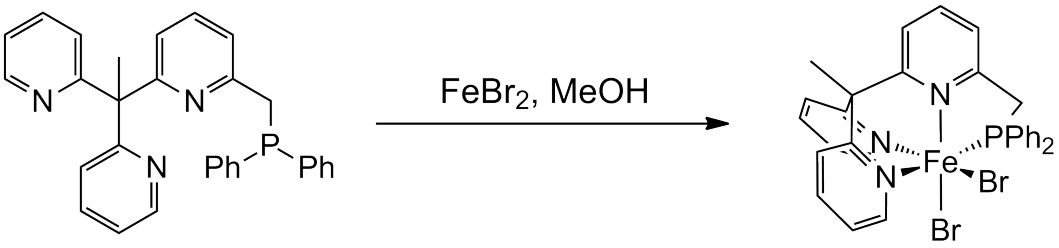
3.1.2 py_3MePPh_2



In einem 50 ml Schlenkkolben wurde py_3Me (514 mg, 1.87 mmol) in Et_2O (10 ml) gelöst und anschließend auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von *n*-BuLi (0.74 ml, 1.85 mmol, 2.5 N in Hexan) wurde tropfenweise über ein Septum zugegeben, woraufhin sich die gelbliche Lösung sofort tiefrot färbte und ein Niederschlag entstand. Nach Zugabe von THF (10 ml) wurde die Suspension auf –80 °C gekühlt und eine Lösung von Ph_2PCl (0.345 ml, 412 mg, 1.87 mmol) in THF (3 ml) via Tropftrichter innerhalb von 5 min zugegeben. Beim langsamen Erwärmen – über Nacht – auf RT entstand eine hellbraune

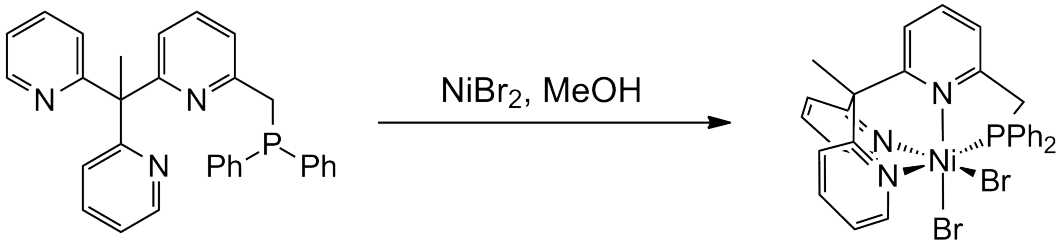
Lösung, welche mit entgaster, gesättigter $NaHCO_3$-Lösung (10 ml) im Schütteltrichter unter Stickstoffatmosphäre versetzt wurde. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Et_2O (10 ml) extrahiert, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum bei 70 °C entfernt. Der resultierende, tieforangefarbene Feststoff wurde mit Hexan (5 ml) digeriert und danach bei 70 °C im Feinvakuum getrocknet. Die Reinheit des Rohprodukts war ausreichend für weitere Synthesen (602 mg, 1.31 mmol, Ausbeute: 70 %).
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 8.42 (d, ^3J = 4.6 Hz, 2H), 7.8–6.7 (m, 19H), 4.88 (s, 1H), 3.55 (s, 1H), 2.19 (s, 3H); HRMS ((+)-ESI) m/z = 460.19305 (ber. 460.19371 für $C_{30}H_{26}N_3P$, $[M + H]^+$).

3.1.3 [Fe(py$_3$MePPh$_2$)Br$_2$]



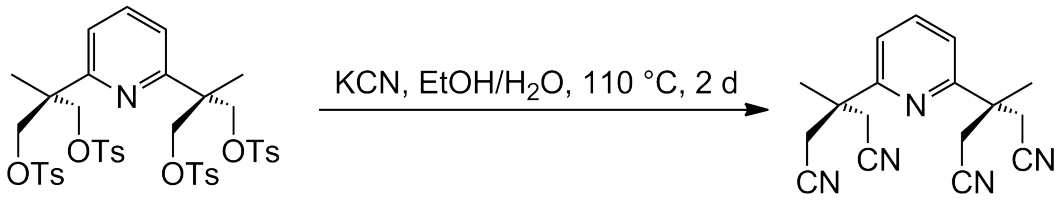
In einem Schlenkrohr wurde $FeBr_2$ (147 mg, 0.682 mmol) in MeOH (5 ml) suspendiert und anschließend eine Lösung von py_3MePPh_2 (313 mg, 0.682 mmol) in MeOH (1.3 ml) zugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde nach einiger Zeit immer farbintensiver, bis sie schließlich tiefrot war. Nach 24 h konnte mittels Filtration über eine Schlenk-Glasfritte (Porosität 4) ein gelb-orangefarbener Feststoff isoliert werden, der nach einmaligem Waschen mit Et_2O im Feinvakuum getrocknet wurde (382 mg, 0.566 mmol, Ausbeute: 83 %). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form orangefarbener Rhomboeder durch Etherdiffusion in eine MeCN-Lösung des Produkts bei Raumtemperatur gewonnen werden.
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $[D_3]$MeCN): δ 9.47 (m), 8.37–7.59 (m), 7.21 (m), 6.94 (m), 6.57 (m), 6.26 (m), 4.44 (m), 2.73 (m); ^{31}P (80.95 MHz, $[D_3]$MeCN) δ 71.2.

3.1.4 [Ni(py$_3$MePPh$_2$)Br$_2$]



In einem Schlenkrohr wurde $NiBr_2$ (147 mg, 0.673 mmol) in MeOH (5 ml) suspendiert und anschließend eine Lösung von py_3MePPh_2 (309 mg, 0.673 mmol) in MeOH (1.3 ml) gegeben. Die orangefarbene Lösung wurde schlagartig dunkler (bräunlich). Nach 24 h wurde die Lösung mit Et_2O überschichtet und nach drei Tagen die noch leicht bräunliche Lösung abdekantiert. Die so entstandenen tiefgrünen Kristalle wurden über Nacht im Feinvakuum getrocknet (329 mg, 0.485 mmol, Ausbeute: 72 %).
HRMS ((+)-ESI) m/z = 598.03778 (ber. 598.03752 für $C_{30}H_{26}BrN_3NiP$, $[M]^+$).

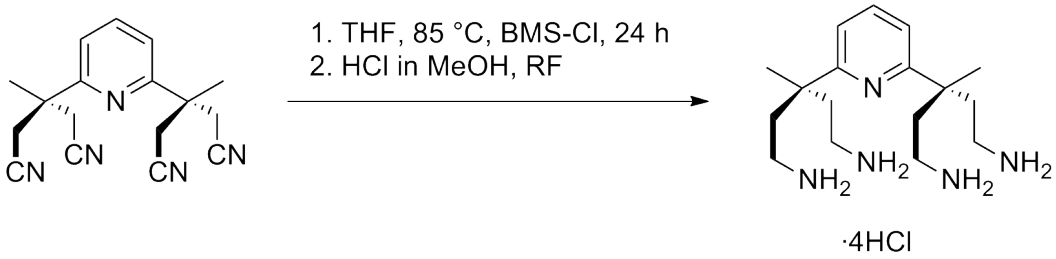
3.1.5 py(CN)$_4$



In einem 250 ml Rundkolben wurden $Py(OTs)_4$ (12.9 g, 14.8 mmol) und KCN (16.0 g, 246 mmol) abgewogen, dest. H_2O und EtOH (je 80 ml) zugegeben und bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach 72 Stunden wurde auf RT abgekühlt und das EtOH am Rotationsverdampfer entfernt. Nachdem dest. H_2O (100 ml) zugegeben wurde, wurde die bräunliche Suspension mit DCM (viermal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über eine kleine Säule aus neutralem Aluminiumoxid (5 cm, ø = 2.5 cm) filtriert und die farblose Lösung auf ein Viertel des Ausgangsvolumes eingeengt. Das restliche Lösungsmittel wurde bei RT fast bis zur Gänze verdampft, wobei sich das Produkt als farblose Kristalle abschied. Diese wurden isoliert, mit –35 °C kaltem $CHCl_3$ gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (1.31 g, 4.50 mmol, Ausbeute: 30 %). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Prismen durch langsames Abdampfen einer $CDCl_3$-Lösung von $py(CN)_4$ bei Raumtemperatur gewonnen

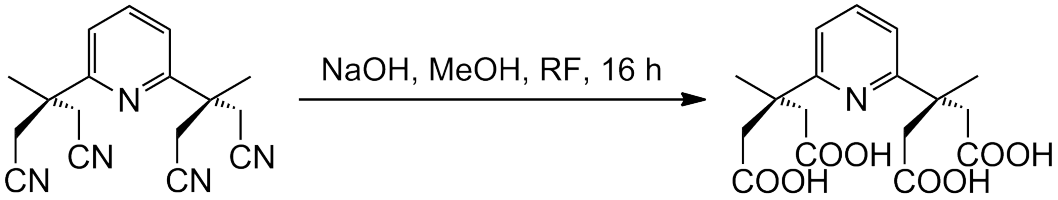
werden.
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.89 (t,^3J = 7.9 Hz, 1H), 7.43 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2H), 2.97 (dd, ^2J = 7.4 Hz, 16.6 Hz, 8H), 1.75 (s, 6H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 159.6, 139.2, 119.5, 117.0, 44.0, 29.1, 24.1; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2244 (m); Elemtaranalyse (%) berechnet für $C_{17}H_{17}N_5$ (291.35): C 70.08, H 5.88, N 24.04; gefunden: C 69.70, H 6.18, 23.78; MS (EI): m/z (relative Intensität) 291 ([M]$^{\cdot+}$, 11), 251 (100).

3.1.6 py(CH$_2$N)$_4$



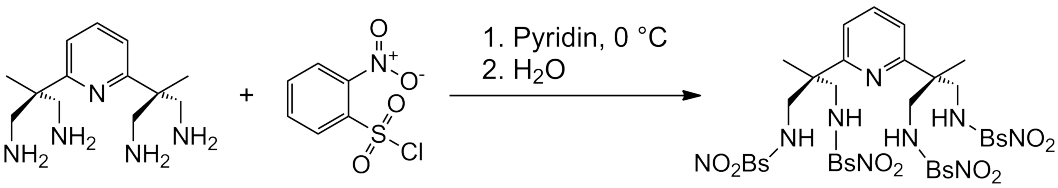
In einem Schlenkgefäß (Zweihals-Schlenkrohr bei kleinem Ansatz [< 200 mg], Zweihalsschlenkkolben bei größerem Ansatz) wurde unter Inertbedingungen py(CN)$_4$ (208 mg, 0.714 mmol) in THF (8 ml) gelöst und auf 80 °C erhitzt. Über ein Septum wurde BMS-Cl (740 µl, 784 mg, 7.10 mmol) zugetropft (bei größerem Ansatz wurde der Schlenkkolben zusätzlich mit einem Tropftrichter versehen, was die Septumprozedur überflüssig machte). Das Septum wurde anschließend durch eine Haube bzw. einen Stopfen ersetzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde die farblose Lösung auf RT abgekühlt. Es wurde ein leichter Stickstoffstrom eingestellt und das Reaktionsgefäß mit Eis gekühlt. Beim Zutropfen von methanolischer HCl (4.3 ml, 1 N, ca. 6 eq. bezogen auf py(MuN)$_4$) innerhalb von 15 Minuten kam es zu starker Gasentwicklung. Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und noch eine weitere Stunde gerührt. Im Stickstoffstrom (beim größeren Ansatz mittels Feinvakuum und Kühlfalle) wurden die Methylborate und das Lösungsmittel bei 100 °C entfernt. Dieses wurde noch dreimal mit Ethanol (10 ml) wiederholt (evtl. häufiger um die Reinheit zu verbessern). Das farblose Produkt wurde bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet.
^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D$_6$]DMSO): δ 7.58 (t, ^3J = 7.2 Hz, 1H) 7.05 (d, ^3J = 7.7 Hz, 2H), 2.32 (m, 4H), 2.14 (m, 4H), 1.87 (m, 4H,), 1.61 (m, 4H), 1.23 (s, 6H), 1.03 (s, 8H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (100.64 MHz, [D$_4$]MeOH): δ 164.1, 139.5, 119.9, 42.9, 39.4, 37.3, 23.9; MS (EI): m/z (relative Intensität) 308 ([MH]$^{\cdot+}$, 83), 291(82), 289(79).

3.1.7 py(COOH)$_4$



In einem 100 ml-Rundkolben wurde py(CN)$_4$ (1.38 g, 4.74 mmol) in 40 ml MeOH suspendiert und NaOH (40 ml, 14 N) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden lang unter Rühren am Rückfluss erhitzt, wobei sich nach ca. zwei Stunden eine klare Lösung ergab. Anschließend wurde der Rückflusskühler entfernt und somit das Methanol aus der Reaktionsmischung vertrieben. Die so erhaltene viskose Masse wurde bei Raumtemperatur mit dest. H_2O (40 ml) versetzt und mittels HCl (37 %) auf pH 2 eingestellt. Die entstandene Suspension wurde nun mit Ethylacetat (7 mal 100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Rotationsverdampfung und anschließender Trocknung im Feinvakuum erhielt man ein feines, farbloses Pulver (1.56 g, 4.25 mmol, Ausbeute: 90 %). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Prismen durch langsames Abdampfen einer D_2O-Lösung von py(COOH)$_4$ bei Raumtemperatur gewonnen werden.
^{1}H-NMR (200.13 MHz, D_2O): δ 8.18 (t, 1H,^3J = 7.5 Hz), 7.71 (d, 2H, ^3J = 8 Hz), 3.04 (q, 8H, ^2J = 20 Hz), 1.64 (s, 6H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 174.9, 160.5, 142.7, 121.2, 44.5, 39.6, 23.7; MS (EI): m/z (relative Intensität) 367 ([M]$^{\cdot+}$, 10), 349 (63), 321 (20), 206 (100).

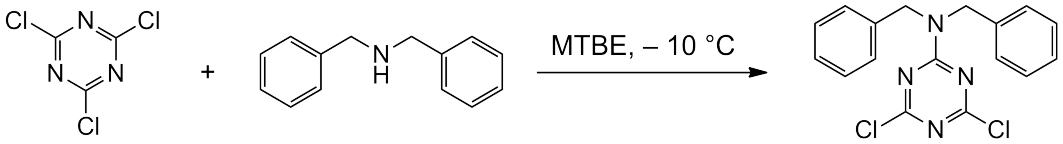
3.1.8 py(NO$_2$BsN)$_4$



In einem Schlenkrohr wurde pyN_4 (124 mg, 0.493 mmol) in Pyridin (5 ml) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und *o*-NO_2BsCl (495 mg, 223 mmol) in Pyridin (2 ml) gelöst innerhalb von 10 min zugetropft. Während der Zugabe wurde die gelbliche Lösunge orangefarben

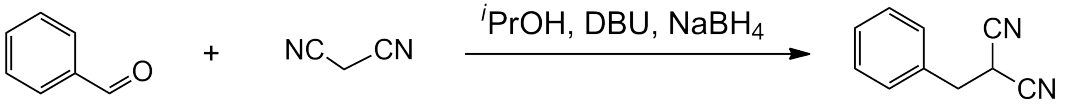
und schließlich nach 12 h bei RT tiefrot. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Nach Zugabe von dest. Wasser (10 ml) und mehrstündigem Rühren wurde der feinverteilte Feststoff zentrifugiert, zweimal mit dest. Wasser (20 ml) gewaschen und der gelbe Feststoff im Feinvakuum getrocknet (0.443 g, 0.447 mmol, Ausbeute: 91 %).
^{1}H-NMR (200.13 MHz, [D$_6$]DMSO): δ 8.16 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1.6 Hz, 4H), 7.81–7.63 (m, 13H), 7.34 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2H), 3.84 (br, 8H), 3.6 (dd, ^2J = 13.3 Hz, 4.8 Hz, 4H), 3.4 (dd, ^2J = 13.0 Hz, 8.1 Hz, 4H), 1.65 (s, 6H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, [D$_6$]DMSO): δ 166.1, 153.1, 183.7, 138.4, 137.3, 134.9, 133.1, 129.3, 125.2, 56.0, 50.9, 24.4; HRMS ((+)-ESI) m/z = 1014.11201 (ber. 1014.11333 für $C_{37}H_{37}N_9O_{16}S_4$, [M + Na]$^+$), 992.12174 (ber. 992.13139 für $C_{37}H_{37}N_9O_{16}S_4$, [M + H]$^+$), 869.16721 (ber. 869.09936 für $C_{31}H_{32}N_8O_{14}S_4$, [M + H]$^+$).

3.1.9 *N,N*-Dibenzyl-4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-amin



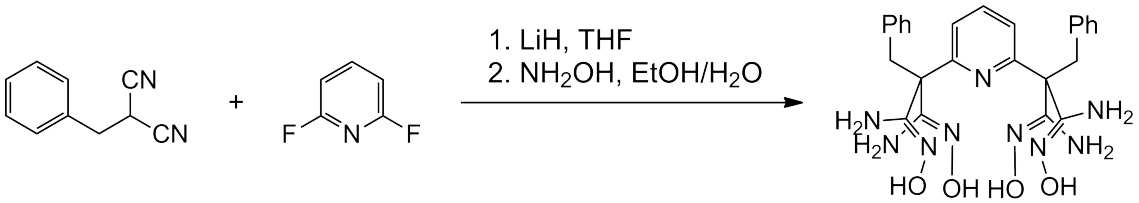
In einem 250 ml-Rundkolben wurde 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (5.48 g, 29.7 mmol) in MTBE (130 ml) suspendiert und mit Hilfe eines NaCl-Eiswasser-Gemisches so gekühlt, dass die Innentemperatur der Kolbens während der Reaktion nicht über 0 °C stieg. Dibenzylamin (11.6 g, 58.8 mmol) wurden in MTBE (35 ml) gelöst und mittels Troftrichter in den Rundkolben überführt (3 Tr. pro sec.). Nach Beendigung der Zugabe wurde auf RT aufgewärmt, der entstandene Niederschlag filtriert (Faltenfilter) und mit EtOAc (50 ml) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein farbloser Feststoff, der leicht zu sublimieren schien, zurückblieb (8.5 g, 24.6 mmol, Aubeute: 83 %).[110]
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.38-7.33 (m, 6H), 7.27-7.22 (m, 4H), 4.81 (s, 4H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ 170.5, 165.5, 135.3, 128.9, 128.1, 49.1; HRMS ((+)-ESI) m/z = 345.06701 (ber. 345.06683 für $C_{17}H_{15}N_4Cl_2$, [M + H]$^+$).

3.1.10 2-Benzylmalononitril



In einem 500 ml-Schlenkkolben wurden Malononitril (8.00 g, 121 mmol) und DBU (300 μl, 2 mmol) in *i*-Propanol (220 ml) gelöst und anschließend unter Rühren Benzaldehyd (18.6 ml, 121 mmol) zugegeben. Nach 1.5 Stunden wurde zur rötlichen Suspension unter Eiswasser-Kühlung $NaBH_4$ (4.59 g, 121 mmol) zugegeben. Nachdem sich zwischenzeitlich eine Lösung gebildet hatte, bildete sich wieder eine Suspension, die nach 30 Minuten innerhalb von 30 Minuten mit halbkonzentrierter Salzsäure (80 ml) und dest. Wasser (80 ml) versetzt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert (Faltenfilter) und mit dest. Wasser (200 ml) gewaschen. Die Mutterlauge wurde nochmals mit dest. Wasser versetzt (200 ml), der entstandene Niederschlag wiederum gewaschen und die vereinigten, farblosen Feststoffe bei 60 °C im Ofen über Nacht getrocknet (8.95 g, 57.3 mmol, Ausbeute: 47 %). [83]
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.45–7.30 (m, 5H), 3.93 (t, ^3J = 6.9 Hz, 1H), 3.27 (d, ^3J = 6.9 Hz, 2H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 133.1, 129.3, 129.2, 128.8, 112.4, 36.5, 25.0.

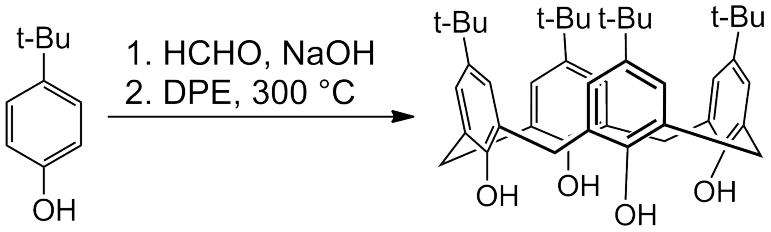
3.1.11 pyBz$_2$Aox$_4$



In einem 25 ml-Zweihals-Schlenkkolben wurde LiH (100 mg, 12.8 mmol) in THF (10 ml) suspendiert. 2-Benzylmalononitril (2.02 g, 12.8 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und tropfenweise via Tropftrichter zugegeben. Nachdem sich die H_2-Entwicklung eingestellt hatte, wurde 2,6-Difluorpyridin (0.580 ml, 6.40 mmol) unter Eiswasser-Kühlung zugegeben, so dass die Innentemperatur 35 °C nicht überschritt. Es wurde mit THF (2 ml) nachgespült und 50 Minuten lang unter Rückfluss gerührt. Die auf RT abgekühlte orangefarbene Lösung wurde mit $CHCl_3$ (50 ml) versetzt und über Kieselgur filtriert. Dann wurde mit $CHCl_3$ (30 ml) nachgespült und das Lösungsmittel am Rotations-verdampfer entfernt.

Das resultierende Öl wurde in EtOH (20 ml) aufgenommen, mit wässriger Hydroxylamin-Lösung (2 ml, 50 %-ig) versetzt und drei Tage bei RT gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde isoliert (Faltenfilter), mit EtOH (zweimal 5 ml) gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Ofen getrocknet (2.59 g, 4.99 mmol, Ausbeute: 39 %).
^{1}H-NMR (200.13 MHz, [D$_6$]DMSO): δ 9.40 (s, 4H), 7.53 (t, ^3J = 7.9 Hz, 1H), 7.15 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2H), 7.06 (s, 10H), 5.47 (s, 8H), 3.58 (s, 4H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (100.64 MHz, [D$_6$]DMSO): δ 158.3, 153.8, 138.4, 135.9, 130.7, 127.2, 125.6, 121.7, 56.8; 39.5 HRMS ((+)-ESI) m/z = 542.22198 (ber. 542.22347 für $C_{25}H_{29}N_9O_4Na$, $[M + Na]^+$), 520.24017 (ber. 520.24153 für $C_{25}H_{30}N_9O_4$, $[M + H]^+$).

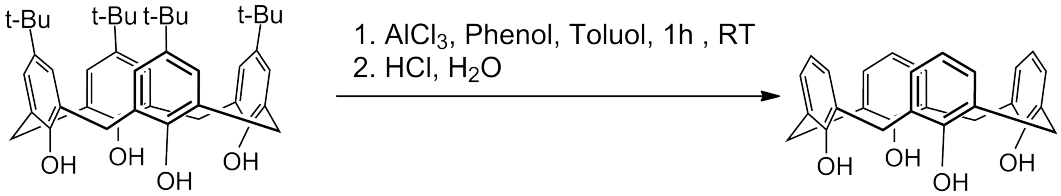
3.1.12 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butylcalix[4]aren



In einen 4 l Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer und KPG-Rührer wurde eine Mischung von 4-tert-Butylphenol (100 g, 666 mmol), Formaldehyd (62 ml, 830 mmol, 37 %-ig in H_2O) und einer Lösung von NaOH (1.2 g, 30 mmol) in dest. Wasser (3 ml) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene milchige Suspension wurde zwei Stunden lang bei 120 °C in einem Ölbad erhitzt. In der Zeit verwandelte sich die graue Suspension in eine gelbe Masse, die sich anfangs aufblähte und dann in sich zusammensank. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und in warmem Diphenylether (1 l, 70 °C) gelöst. Das Ölbad wurde gegen ein Heizpilz ausgetauscht. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden lang bei 120 °C gerührt (Heizpilz-Stufe 2 von 3, Spannungsregler-Stufe 4 von 10). Der entstandene Wasserdampf wurde langsam im N_2-Strom verblasen. Die Farbe der Suspension änderte sich von gelb nach braun. Nach den zwei Stunden wurde auf 160 °C aufgeheizt (Heizpilz-Stufe 2, Spannungsregler-Stufe 4). Nach einer Stunde wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und der N_2-Strom auf ein Minimum reduziert. Die hellbraune Suspension wurde vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt (Heizpilz-Stufe 2, Spannungsregler-Stufe 9). In dieser Zeit bildete sich eine dunkelbraune Suspension. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf RT abgekühlt und mit EtOAc (1.5 l) versetzt, wobei sich ein kristalliner Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden lang gerührt und dann

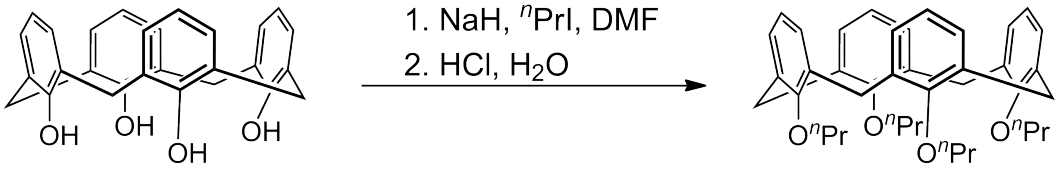
filtriert. Der beige Feststoff wurde zweimal mit EtOAc (100 ml), Essigsäure (200 ml), zweimal mit dest. Wasser (100 ml) und schließlich zweimal mit Aceton (50 ml) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde 72 Stunden im Ofen bei 80 °C und weitere 48 Stunden im Feinvakuum bei 100 °C im Ölbad getrocknet (59.4 g, 92 mmol, Ausbeute: 55 %). Eine Aufreinigung durch Umkristallisation aus heißem Toluol war nicht erforderlich. [47]
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 10.32 (s, 4 H), 7.00 (s, 8 H), 4.26 (m ,4H), 3.48 (m, 4 H), 1.17 (s, 36 H); $^{13}C\{^1H\}$-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 146.7, 144.2, 127.8, 125.4 , 33.5, 32.1, 30.9; MS (EI): m/z (relative Intensität) 648 ($[M]^{\cdot+}$, 100), 633 ($[M–CH_3]^+$, 11), 592 ($[M–C(CH_3)_3]^+$, 27).

3.1.13 Calix[4]aren



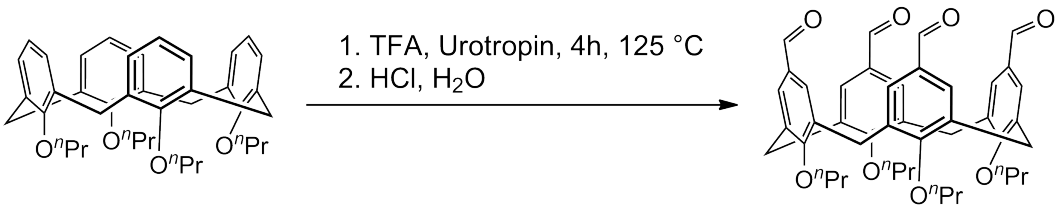
In einem 250 ml Schlenkkolben wurde 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butylcalix[4]aren (15.0 g, 23.1 mmol) mit Phenol (10.2 g, 108 mmol) in Toluol (125 ml) suspendiert. Das Reaktionsgemisch färbte sich gelb. Bei RT wurde wasserfreies $AlCl_3$ (15.8 g, 118 mmol) hinzugegeben und eine Stunde lang gerührt, wobei sich die Suspension erst dunkelbraun und dann rotbraun färbte. Anschließend wurde die Suspension mit HCl (250 ml, 0.2 N) versetzt und kurz gerührt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (dreimal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Roationsverdampfer eingeengt, bis eine leichte Trübung der Lösung zu erkennen war. Dann wurde mit MeOH (125 ml) unter Rühren ein farbloser Feststoff gefällt. Es wurde weiteres MeOH (700 ml) zugegeben und 12 Stunden lang bei RT stehen gelassen. Nach Filtration (Glasfritte, Porosität 3) und Trocknung im Ofen bei 60 °C über Nacht wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (7.24 g, 17.1 mmol, Ausbeute: 74 %).[46]
^{1}H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 10.26 (s, 4H), 7.11 (d, ^3J = 7.5 Hz, 8H), 6.78 (t, ^3J = 7.5 Hz, 4H), 4.29 (s, 4H), 3.62 (s, 4H); $^{13}C\{^1H\}$-NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$, 100.6 MHz): δ 148.7, 128.9, 128.1, 122.2, 31.7.

3.1.14 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden Calix[4]aren (4.09 g, 9.64 mmol) und in Öl dispergiertes NaH (4.49 g, 187 mmol) vorgelegt und unter heftigem Aufschäumen DMF (60 ml) zugegeben. Zur gräulichen Suspension wurde *n*-Propyliodid (9.2 ml, 16 g, 94 mmol) gegeben und 72 Stunden lang bei RT gerührt. Zu der entstandenen rosaroten Suspension wurde HCl (100 ml, 1 N) gegeben woraufhin sich die Suspension hellgelb färbte. Nach Filtration des Feststoffes (Faltenfilter) und Trocknung im Ofen bei 100 °C über Nacht wurde 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren als gelber, noch leicht verunreinigter Feststoff erhalten (5.03 g, 8.48 mmol, Ausbeute: 88 %).[46]
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 6.57–6.63 (m, 12H), 4.47 (d, ^2J = 13.3 Hz, 4H), 3.86 (t, ^3J = 7.4 Hz, 8H), 3.16 (d, ^2J = 13.3 Hz, 4H), 1.84 (sextett, ^3J = 7.5 Hz, 8H), 1.00 (t, ^3J = 7.4 Hz, 12H), ;^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):δ 156.6, 135.1, 128.1, 121.9, 31.0, 23.2, 10.3.

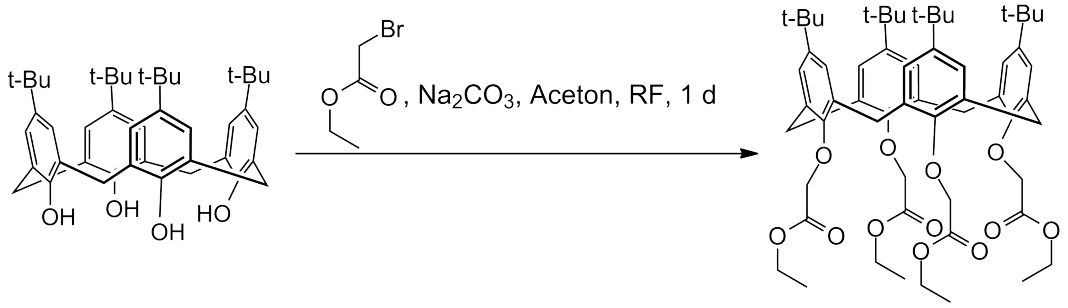
3.1.15 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren



In einem 50 ml Rundkolben wurden 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren (381 mg, 0.643 mmol) und Urotropin (2.71 g, 19.3 mmol) vorgelegt und in TFA (13.4 ml) versetzt. Es entstand eine rosafarbene Suspension. Unter Rückfluss wurde 14 Stunden lang bei 135 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit HCl (50 ml, 1 N) versetzt, wodurch eine gelbe Lösung entstand. Zur Lösung wurde DCM (50 ml) gegeben und 3 Stunden bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit DCM (zweimal 25 ml) extrahiert, mit Na_2CO_3 (50 ml) gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer

entfernt. Es entstand 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren als gelber Feststoff (381 mg; 0.540 mmol, Ausbeute: 84 %).[46] Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Blöcke durch langsames Abdampfen einer $CHCl_3$-Lösung von 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren bei Raumtemperatur gewonnen werden.
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):δ 9.55 (s, 4H), 7.12 (s, 8H), 4.48 (d, ^2J = 13.9 Hz, 4H), 3.90 (t, ^3J = 7.1 Hz, 8H), 3.32 (d, ^2J = 13.9 Hz, 1H), 1.88 (sextett, ^3J = 7.3 Hz, 2H), 0.98 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):δ 191.3, 161.9, 135.5, 131.3, 130.2, 77.2, 30.9, 23.3, 10.2; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 1690 (vs); MS (EI): m/z (relative Intensität) 705 ([M]$^{\cdot+}$, 44), 677 ([M-HCHO]$^+$, 100), 649 ([M-2HCHO]$^+$, 15), 592 ([M-4HCHO]$^+$, 8).

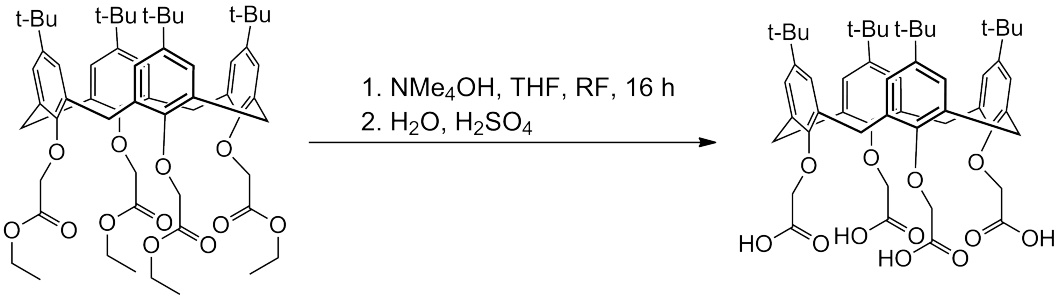
3.1.16 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis((ethoxycarbonyl)methoxy)-calix[4]aren



In einem 500 ml-Schlenkkolben wurden 5,11,17,23-Tetra-tert-butylcalix[4]aren-25,26,27,28-tetrol (10.0 g, 15.4 mmol) und wasserfreies Na_2CO_3 (32.9 g, 310 mmol) eingewogen und in Aceton (350 ml) suspendiert. Anschließend wurde Ethylbromacetat (34.2 ml, 51.4 g, 308 mmol) hinzugezügt und unter ständigem Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach 24 h wurde auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, mittels Faltenfilter filtriert und das überschüssige EBA bei 70 °C und 20 mbar entfernt (Dauer: mehrere Stunden). Der fast farblose Rückstand wurde mit Pentan gewaschen, in DCM (50 ml) und MeCN (2 ml) aufgenommen, die gelbliche Lösung mit dest. Wasser gewaschen und das Lösungsmittel der organischen Phase am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde mit MeCN (16 ml) in der Hitze umkristallisiert (10.0 g, 10.1 mmol, Ausbeute: 65 %).[111,112] Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Blöcke durch langsames Abdampfen einer MeCN-Lösung des Produktes bei Raumtemperatur gewonnen werden
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 6.79 (s, 8H), 4.87 (d, ^2J = 13 Hz, 4H), 4.82 (s, 8H),

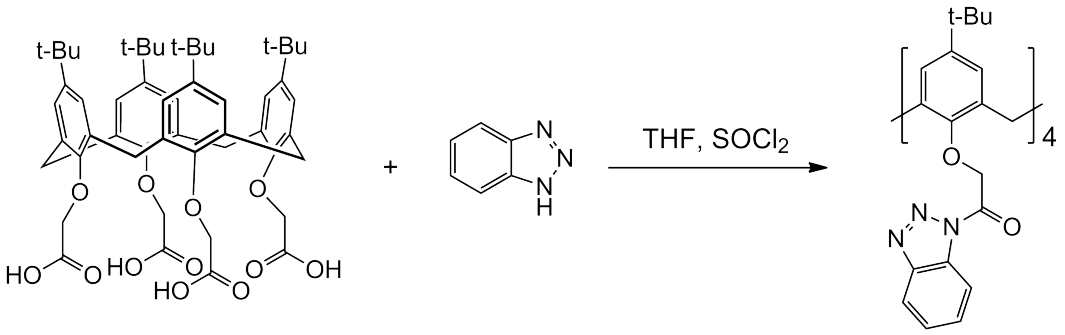
4.21 (q, ^3J = 7.2 Hz, 8H), 3.20 (d, ^2J = 13 Hz, 4H), 1.3 (t, ^3J = 7.1 Hz, 12H), 1.02 (s, 36H); $^{13}C\{^1H\}$-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 170.5, 152.9, 145.1, 133.4, 125.3, 71.3, 60.3, 33.8, 31.8, 31.3.

3.1.17 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(carboxymethoxy)-calix[4]aren



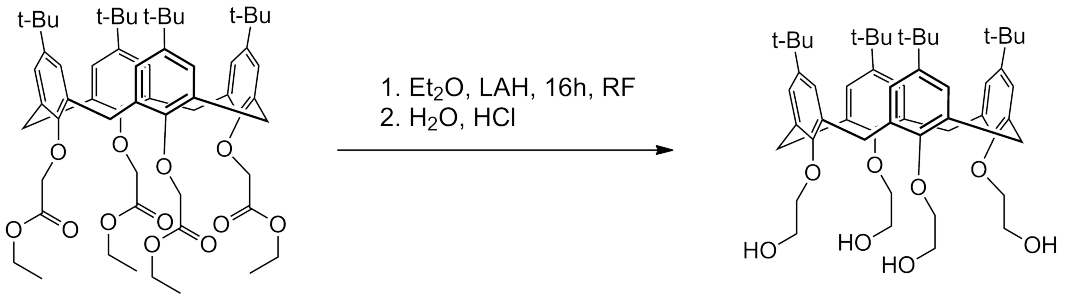
In einem 250 ml-Rundkolben wurden 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis-((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]aren (2.10 g, 2.11 mmol) in THF (100 ml) gelöst und wässriger Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (100 ml, 10 %-ig) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nach 16 Stunden wurde auf RT abkühlt und konzentrierte Salzsäure bis ca. pH = 2 (ca. 10 ml) unter Rühren zugetropft. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (bis 70 mbar/40 °C). Der resultierende farblose Niederschlag wurde isoliert (Faltenfilter), mit Wasser gründlich gewaschen und bei 40 °C über Nacht im Trockenofen getrocknet (1.65 g, 1.87 mmol, Ausbeute: 78 %).[64]
^1H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 6.81 (s, 8H), 4.87 (d,^{2} J = 12.7 Hz, 4H), 4.82 (s, 8H), 3.20 (d, ^2J = 12.7 Hz, 4H), 1.09 (s, 36H); $^{13}C\{^1H\}$-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 170.5, 152.9, 145.1, 133.4, 125.3, 71.3, 60.3, 33.8, 31.8, 31.3; HRMS ((–)-ESI) m/z = 879.43145 (ber. 879.43250 für $C_{52}H_{64}O_{12}$, $[M]^-$).

3.1.18 Calix-Aktivester



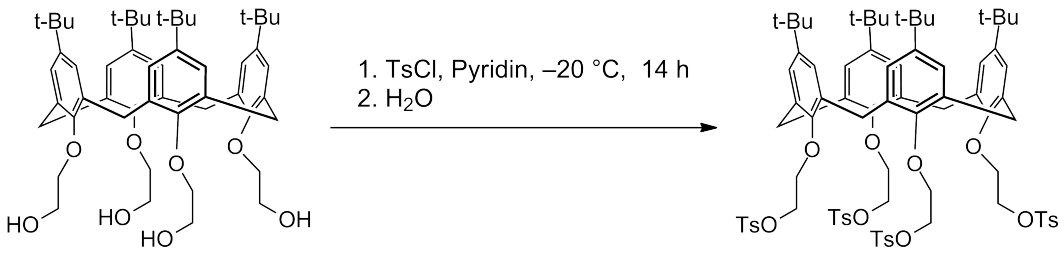
In einem Schlenkrohr wurde 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(carboxymethoxy)calix[4]aren (102 mg, 0.116 mmol) in THF (3 ml) gelöst. In einem zweiten Schlenkrohr wurde 1*H*-Benzotriazol (222 mg, 1.86 mmol) in THF (2 ml) gelöst, mit Thionylchlorid (40 μl) versetzt und 45 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wurde das Calix[4]aren innerhalb von 5 Minuten via Spritze zugegeben. Zur Suspension wurden noch THF (10 ml) zugefügt und zwei Tage lang gerührt. Die Suspension wurde filtriert (Faltenfilter) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das resultierende Harz wurde in $CHCl_3$ (5 ml) suspendiert und säulenchromatographisch aufgereinigt (MTBE/Hexan 2:1, 1. Fraktion). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen farblosen Feststoff (26 mg, 20 μmol, Ausbeute: 17 %).
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.92 (d, ^3J = 8.2 Hz, 4H), 7.48 (d, ^3J = 8.1 Hz, 4H), 7.29 (t, ^3J = 7.7 Hz, 4H), 7.11 (t, ^3J = 7.6 Hz, 4H), 6.91 (s, 8H), 6.06, (s, 8H), 5.19 (d, ^2J = 7.7 Hz, 4H), 3.42 (d, ^2J = 7.7 Hz, 4H), 1.12 (s, 36H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (100.61 MHz, $CDCl_3$): δ 168.9,153.0, 145.9, 145.7, 133.5, 131.1, 129.9, 125.8, 125.6, 119.7, 114.1, 72.8, 34.0, 32.0, 31.4; HRMS ((+)-ESI) m/z = 1307.57859 (ber. 1307,58013 für $C_{75}H_{76}N_{12}O_8Na$, $[M + Na]^+$).

3.1.19 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(hydroxyethoxy)calix[4]aren



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis-((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]aren (2.00 g, 2.01 mmol) in Et_2O (150 ml) gelöst und bei –5 °C (NaCl-Eisbad-Kühlung) LAH (0.88 g, 23.2 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden lang gerührt und danach 16 Stunden lang zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Suspension bei 0 °C langsam mit Salzsäure (80 ml, 2 N, 7 %-ig) versetzt wurde, wurde das organsiche Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der resultierende Feststoff wurde mittels Filtration (Faltenfilter) isoliert, in $CHCl_3$ (100 ml) gelöst, die Lösung mit ges. NaCl-Lösung (200 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert (Faltenfilter). Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man einen farblosen Feststoff (1.38 g, 1.67 mmol, Ausbeute: 93 %).[60, 61]
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 6.87 (s, 8H), 4.75 (s, 4H), 4.37 (d, ^2J = 12.7 Hz, 4H), 4.01 (s, 16H), 3.24 (d, ^2J = 12.7 Hz, 4H), 1.10 (s, 32H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (100.61 MHz, $CDCl_3$): δ 152.2, 145.7, 133.5, 125.5, 77.8, 61.6, 33.9, 31.4, 30.4.; HRMS ((+)-ESI) m/z = 847.51194 (ber. 847.51194 für $C_{52}H_{72}O_8$, $[M + Na]^+$).

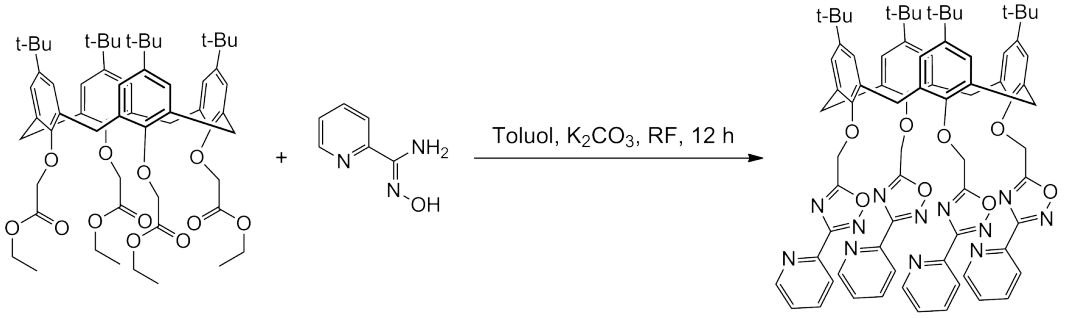
3.1.20 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(2-tosylethoxy)calix[4]aren



In einem Schlenkrohr wurde 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(hydroxyethoxy)calix[4]aren (0.800 g, 0.970 mmol) in Pyridin (10 ml) gelöst und bei –20 °C (Kryostat) portionsweise unter Rühren innerhalb von zwei Minuten Tosylchlorid (2.22 g, 11.6 mmol) zugegeben. Nach 14 Stunden wurde auf RT erwärmt, das entstandene Pyridiniumchlorid filtriert (Porzellanfilter) und das Filtrat unter Rühren auf Eiswasser (50 ml) gegossen. Nach zwei Stunden wurde dekantiert, der Feststoff mit dest. Wasser (50 ml) gewaschen, filtiert (Faltenfilter) und eine Stunde lang mit EtOH (30 ml) digeriert (70 °C). Anschließend wurde filtiert (Porzellanfilter), mit etwas kaltem EtOH nachgespült und der farblose Feststoff bei 80 °C im Ofen über Nacht getrocknet (0.938 g, 0.651 mmol, Ausbeute: 67 %).[62]
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.81 (d, ^3J = 8.4 Hz, 8H), 7.34 (d, ^3J = 8 Hz, 8H), 6.71 (s, 8H), 4.42 (m, 8H), 4.23 (d, ^2J = 12.8 Hz, 4H), 3.00 (d, ^2J = 12.8 Hz, 4H), 2.45 (s, 12H), 1.06 (s, 32H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (100.61 MHz, $CDCl_3$): δ 152.1, 145.2, 144.7,

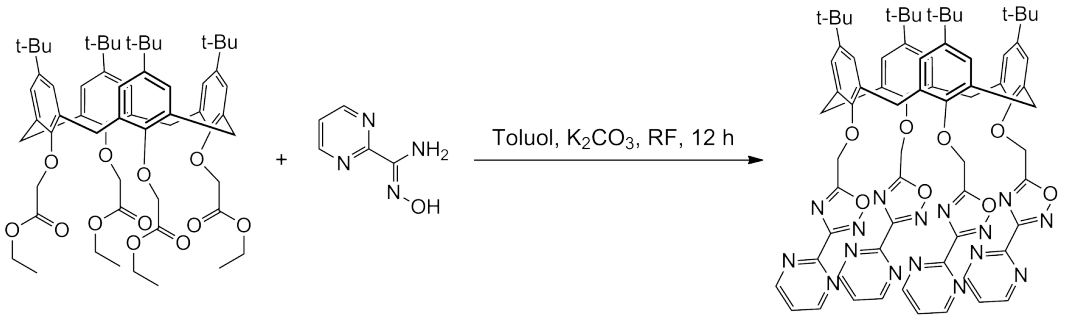
133.4, 133.0, 129.9, 128.0, 125.1, 71.6, 69.5, 33.8, 31.3, 30.9, 21.6; HRMS ((+)-ESI) m/z = 1463.54605 (ber. 1463.54734 für $C_{80}H_{96}O_{16}S_4Na$, $[M + Na]^+$).

3.1.21 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis((3-(pyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methoxy)calix[4]aren („OxaPy")



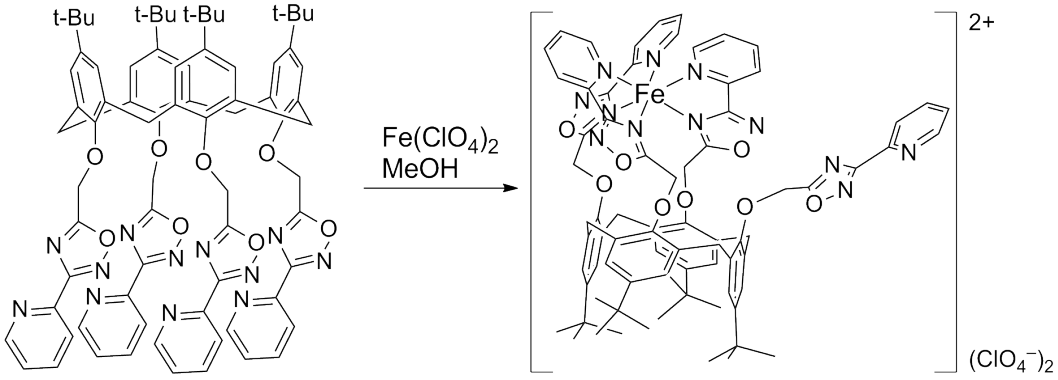
In einen 100 ml-Schlenkkolben wurden 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis-((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]aren (1 g, 1.01 mmol), Pyridin-2-yl-amidoxim (0.553 g, 4.03 mmol) und trockenes K_2CO_3 (0,591 mg, 4.32 mmol) gegeben und mit Toluol (50 ml) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und nach 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt, mittels Faltenfilter filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde mit einem 2:1-Ethanol-Wasser-Gemisch (18 ml) digeriert, mittels Faltenfilter isoliert, mit einem 1:2-Ethanol-Wasser-Gemisch (14 ml) gewaschen und der so erhaltene farblose Feststoff mehrere Stunden bei 80 °C im Trockenofen getrocknet (1.08 g, 0.840 mmol, Ausbeute: 83 %).
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 8.70 (d, ^3J = 4.8 Hz, 4H), 8.04 (d, ^3J = 7.8 Hz, 4H), 7.75 (t, ^3J = 7.7 Hz, 4H), 7.33 (dd, ^3J = 7.8 Hz, 4H), 6.79 (s, 8H), 5.56 (s, 8H), 4.42 (d, ^2J = 13 Hz, 4H), 3.18 (d, ^2J = 13 Hz, 4H), 1.06 (s, 36H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, [D$_4$]MeOH): δ 177.2, 167.7, 152.4, 149.6, 146.2, 145.7, 137.9, 133.5, 125.8, 125.5, 123.4, 66.0, 33.5, 31.2, 30.5; HRMS ((+)-ESI) m/z = 1307.58198 (ber. 1307.58013 für $C_{76}H_{76}N_{12}O_8$, $[M + Na]^+$), 1285.60035 (ber. 1285.59818 für $C_{76}H_{76}N_{12}O_8$, $[M + H]^+$); Elemtaranalyse (%) berechnet für $C_{76}H_{76}N_{12}O_8$: C 71.01, H 5.96, N 13.08, gefunden: C 70.95, H 5.94, N 12.91.

3.1.22 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis((3-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methoxy)calix[4]aren („OxaY")



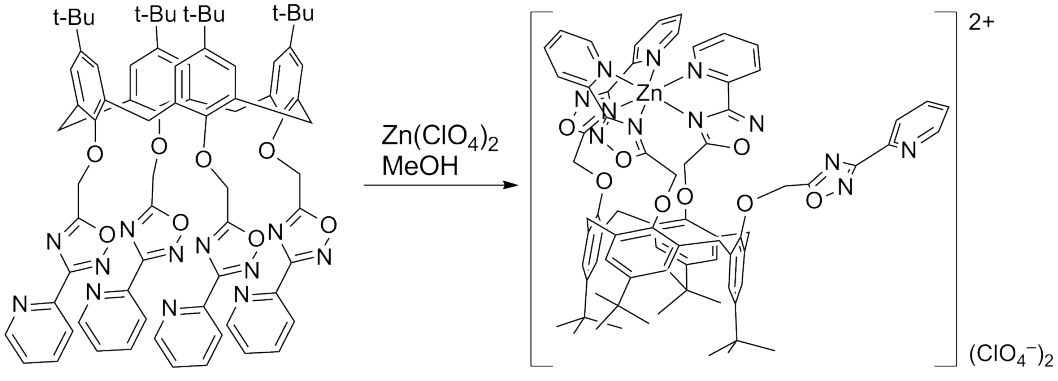
In einen 100 ml-Schlenkkolben wurden 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis-((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]aren (1 g, 1.01 mmol), Pyrimidin-2-yl-amidoxim (0.560 g, 4.05 mmol) und trockenes K_2CO_3 (0.580 mg, 4.20 mmol) gegeben und mit 50 ml Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und nach 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt, mittels Faltenfilter filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfert. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde mit einem 2:1-Ethanol-Wasser-Gemisch (18 ml) digeriert, mittels Faltenfilter isoliert, mit einem 1:2-Ethanol-Wasser-Gemisch (14 ml) gewaschen und der so erhaltene farblose Feststoff mehrere Stunden bei 80 °C im Trockenofen getrocknet (0.846 g, 0.657 mmol, Ausbeute: 65 %).
^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 8.88 (d, ^3J = 4.9 Hz, 8H), 7.38 (t, ^3J = 4.9 Hz, 4H), 6.73 (s, 8H), 5.63 (s, 8H), 4.30 (d, ^2J = 13 Hz, 4H), 3.10 (d, ^2J = 13 Hz, 4H), 1.02 (s, 36H); ^{13}C{^{1}H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 177.8, 167.7, 157.9, 156.2, 152.2, 146.2, 133.2, 125.7, 122, 66.3, 33.9, 31.4, 31.3; HRMS ((+)-ESI) m/z = 1289.57613 (ber. 1289.57918 für $C_{72}H_{72}N_{16}O_8$, $[M + H]^+$), 1311.56458 (ber. 1311.56112 für $C_{72}H_{72}N_{16}O_8$, $[M + Na]^+$); Elemtaranalyse (%) berechnet für $C_{72}H_{72}N_{16}O_8$: C 67.07, H 5.63, N 17.38, gefunden: C 66.64, H 5.64, N 17.48.

3.1.23 [Fe(OxaPy)](ClO$_4$)$_2$



In einem Schlenkrohr wurden OxaPy (123 mg, 95.7 µmol) und $Fe(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ (70 mg, 193 µmol, für x=6) in 6 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h wurde der entstandene fast farblose Niederschlag mittels Glasfiltertiegel (Porosität 4) isoliert und mit wenigen Millilitern kaltem Methanol gewaschen. Der an Luft stabile, leicht gelbliche Feststoff wurde über Nacht im Feinvakuum getrocknet (115 mg, 74.7 µmol, 78 %). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form leicht gelblicher Blöcke durch Kühlung auf 2 °C einer konzentrierten Lösung des Produkts in MeOH bei Raumtemperatur gewonnen werden.
HRMS ((+)-ESI) m/z = 670.26263 (ber. 670.26238 für $[M]^{2+}$), 1429.47473 (ber. 1429.47381 für $[M(ClO_4)]^+$), Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{72}H_{72}Cl_2FeN_{16}O_{16}$: C 59.26, H 4.97, N 10.91, gefunden: C 59.08, H 5.11, N 10.76.

3.1.24 [Zn(OxaPy)](ClO$_4$)$_2$



Die Synthese erfolgte analog zu der von $[Fe(OxaPy)](ClO_4)_2$ mittels $Zn(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$. Man erhielt einen farblosen Feststoff in 74 %iger Ausbeute.
Vorbemerkung: Indizes der NMR-Daten beziehen sich nur auf die jeweilige Gruppierung (z.B. „Py"). Verschiedene Gruppierungen mit gleichem Index stehen nicht zwangsläufig im Zusammenhang.
^{1}H-NMR (400.13 MHz, –69.3° C, $[D_4]$MeOH): δ 8.87 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1H, 3-Py_A), 8.73 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1H, 3-Py_C), 8.58 (t, ^3J = 7.9 Hz, 1H, 4-Py_A), 8.49 (t, ^3J = 7.8 Hz, 1H, 3-Py_C), 8.27 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1H, 3-Py_B), 8.21 (d, ^3J = 5.2 Hz, 1H, 6-Py_A), 8.18 (d, ^3J = 5.2 Hz, 1H, 6-Py_B), 8.08 (t, ^3J = 7.9 Hz, 1H, 4-Py_B), 7.95 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1H, 3-Py_D), 7.91 (t, ^3J = 6.5 Hz, 1H, 5-Py_A), 7.86 (t, ^3J = 7.9 Hz, 1H, 4-Py_D), 7.84 (d, 1H, 6-Py_C), 7.83 (t, 1H, 5-Py_C), 7.79 (d, ^3J = 5.2 Hz, 1H, 6-Py_D), 7.53 (d, ^4J = 2.0 Hz, 1H, Ph), 7.48 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1H, Ph), 7.47 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1H, Ph), 7.40 (t, ^3J = 6.6 Hz, 1H, 5-Py_B), 7.36 (d, ^4J = 2.0 Hz, 1H, Ph), 7.28 (t, ^3J = 6.2 Hz, 1H, 5-Py_D), 6.79 (d, ^4J = 2.1 Hz, 1H, Ph), 6.71 (d, ^4J = 2.0 Hz, 1H, Ph), 6.66 (d, ^4J = 2.1 Hz, 1H, Ph), 6.51 (d, ^4J = 2.0 Hz, 1H, Ph), 6.22 (d, ^2J = 15.4 Hz, 1H, CH_2O_A), 5.86 (d, ^2J = 12.7 Hz, 1H, CH_2O_B), 5.79 (d, ^2J = 16.1 Hz, 1H, CH_2O_C), 5.48 (d, ^2J = 15.3 Hz, 1H, CH_2O_A), 5.21 (d, ^2J = 14.2 Hz, 1H, CH_2O_D), 5.02 (d, ^2J = 14.2 Hz, 1H, CH_2O_D), 5.01 (d, ^2J = 16.1 Hz, 1H, CH_2O_C), 4.83 (d, ^2J = 12.5 Hz, 1H, CH_2Ph_D), 4.76 (d, ^2J = 12.6 Hz, 1H, CH_2O_B), 4.59 (d, ^2J = 13.5 Hz, 1H, CH_2Ph_C), 3.84 (d, ^2J = 12.5 Hz, 1H, CH_2Ph_A), 3.53 (d, ^2J = 12.6 Hz, 1H, CH_2Ph_D), 3.50 (d, ^2J = 12.6 Hz, 1H, CH_2Ph_A), 3.41 (d, ^2J = 12.8 Hz, 1H, CH_2Ph_B), 3.35 (d, ^2J = 12.8 Hz, 1H, CH_2Ph_B), 3.26 (d, ^2J = 13.5 Hz, 1H, CH_2Ph_C), 1.32 (s, 9H, ^{t}Bu$_A$), 1.29 (s, 9H, ^{t}Bu$_C$), 0.85 (s, 9H, ^{t}Bu$_D$), 0.79 (s, 9H, ^{t}Bu$_B$); HRMS ((+)-ESI) m/z = 674.26192 (ber. 674.25948 für $[M]^{2+}$), 1447.47072 (ber. 1447.46802 für $[M(ClO_4)]^+$), Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{72}H_{72}Cl_2ZnN_{16}O_{16}$: C 58.9, H 4.94, N 10.85, gefunden: C C 58.49, H 5.16, N 10.48.

4 Zusammenfassung

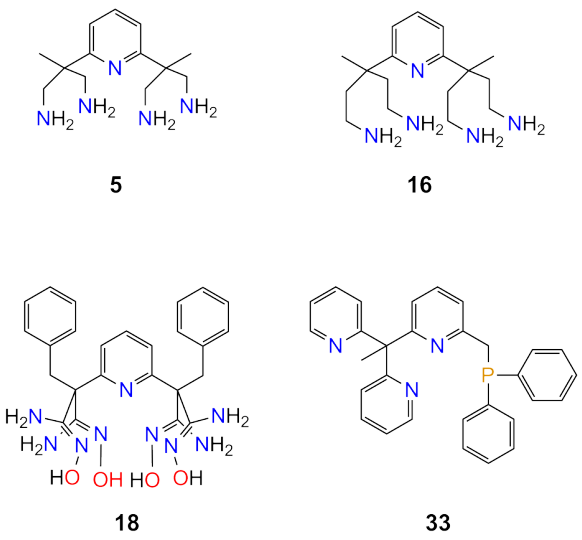


Abbildung 64: Synthetisierte Liganden

Der tetrapodale Ligand **16** wurde ausgehend vom entsprechenden Tetranitril **15** durch Reduktion mit BMS-Cl in guten Ausbeuten dargestellt. Er ist NMR-, MS- und EA-analytisch eindeutig charakterisiert. Geeignete Einkristalle für die XRD-Strukturbestimmung konnten von der Vorstufe **15** gewonnen werden. Als HCl-Addukt unter Schutzgasatmosphäre ist **16** praktisch unbegrenzt haltbar. Das freie Amin allerdings zersetzt sich – analog zum pyN_4 (**5**) – in chlorierten Lösungsmitteln innerhalb kürzester Zeit.
Ein deutlich kürzerer und effizienter Syntheseweg (zweistufig und in guten bis sehr guten Ausbeuten) für den Pentadentaten **5** wurde entwickelt.
Aus jeweils den beiden Tetraaminen **5** und **16** und dem Tetraformylcalix[4]aren **4** wurde versucht *via* SCHIFF-Basenkondensation eine Kavität für Metallionen zu schaffen, was allerdings nicht gelang: Es konnten nur Spezies identifiziert werden, bei denen drei von vier möglichen Kondensationsschritten vollzogen wurden. In beiden Fällen ist der Grund darin zu suchen, dass bei der gebildeten dreifachen SCHIFF-Base der Abstand Amin–Formyl für den vierten und letzten Kondensationsschritt zu groß war und das gesamte Gerüst nicht mehr die dafür nötige Flexibilität aufwies.
Ligand **18** wurde aus mit Lithiumhydrid deprotoniertem 2-Benzylmalononitril und 2,6-Difluorpyridin und im Anschluss durch Versetzen mit Hydroxylamin synthetisiert. Der Flaschenhals der Synthese ist der letzte Schritt, die Bildung des vierfachen Amidoxims. Der Grund hierfür liegt in der schlechten Löslichkeit der Zwischenprodukte. aber

dem vierfachen Amidoxim **18** wurden Überkappungsversuche zusammen mit dem Essigsäureethylester des Calix[4]arens **20** unternommen. Der Erfolg dieser Umsetzung blieb aber wegen der zu geringen Löslichkeit des Amidoxims in Toluol aus.
Ausgehend vom Ester **20**, dessen Säure- **20a** und Säurechlorid-Derivat **20b** und dem Tetraamin pyN_4 wurden über Amid-Bildung weitere Versuche zur Schaffung einer Kavität unternommen. Das gewünschte Produkt konnte bei allen Versuchen im besten Fall nur in Spuren durch ESI-MS-Messungen nachgewiesen werden.

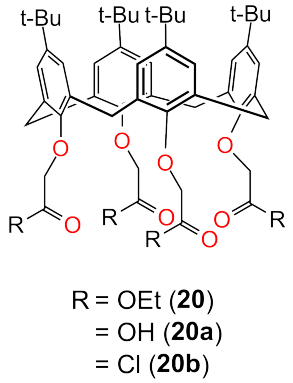
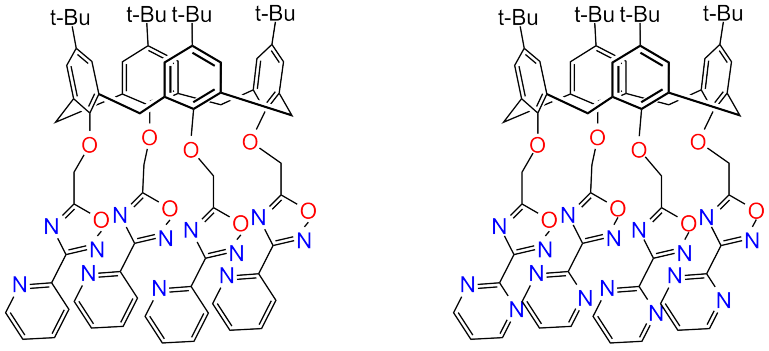


Abbildung 65: Carbonyl-Derivate des Calix[4]arens

Ester **20** lässt sich nach bekannten Verfahren zum Alkohol **28** reduzieren und dieser bildet nach Umsetzung mit Tosylchlorid das Tetratosylat **29**. Für die Überkappung wurde das Nosyl-geschützte pyN_4-Derivat **30** hergestellt. Eine Verknüpfung der beiden Moleküle **29** und **30** konnte allerdings nicht erreicht werden.
Unabhängig vom Kontext der Calixarenchemie wurde – inspiriert durch die Synthesen am py_3Me-Gerüst[100, 113] – Ligand **33** (Abbildung 64, rechts) synthetisiert. In ersten Versuchen gelang durch Deprotonierung der in *ortho*-Position des Pyridinrings befindlichen Methylgruppe und Umsetzung mit dem Elektrophil PPh_2Cl die Synthese von **33** in guten Ausbeuten. Der Ligand bildet mit Eisen(II)- und Nickel(II)-Halogeniden verzerrt oktaedrische, elektroneutrale Komplexe. Im Falle des Eisen(II)-Komplexes ist der Nachweis der Struktur durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall gelungen.

Da es weder gelang die Calix[4]aren-Einheit am oberen, noch am unteren Rand mit einer Koordinationskappe zu versehen, wurden einfachere Amidoxime für die Schaffung polydentater Liganden verwendet. Aus der Umsetzung von Ester **20** mit 2-Pyridin- bzw. 2-Pyrimidinamidoxim nach der Ein-Topf-Synthese von Amarasinghe[81] erhielt man die Liganden **23** und **24** in guten Ausbeuten.



23 **24**

Abbildung 66: Synthetisierte Calix[4]aren-basierte Liganden

Die Koordinationseigenschaften von Verbindung **23** wurden genauer untersucht. Es gelang mit Eisen(II)- und Zink(II)-Salzen wohldefinierte Komplexverbindungen zu synthetisieren. Wie sich herausstellte, bildet der Ligand selbst im Überschuss der Metallionen nur Komplexe im Verhältnis Metall zu Ligand von 1:1. XRD-Messungen am Einkristall des Eisen(II)-Komplexes [Fe(**23**)]$(ClO_4)_2$ zeigten, dass das Metallatom von drei bidentaten OxaPy-Einheiten oktaedrisch umgeben ist und sich die Verbindung im HS-Zustand befindet (Abbildung 67).

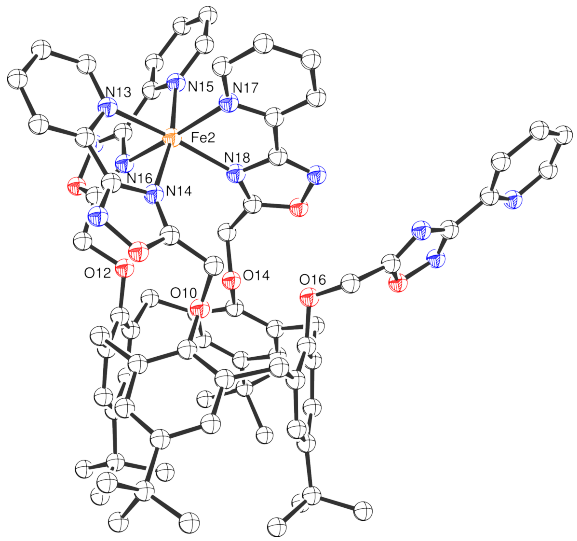


Abbildung 67: Ein Isomer der Festkörperstruktur von

Die strukturelle Ähnlichkeit des Zink(II)-Komplexes [Zn(**23**)]$(ClO_4)_2$ mit dem Eisen-Komplex in Lösung ließ sich durch umfassende NMR-Experimente (DOSY, VT-NMR,

COSY, NOESY) an beiden Verbindungen nachweisen. Diese Aussage trifft bis zur Raumtemperatur zu. Bei höheren Temperaturen konnten Unterschiede in der Koordination aufgezeigt werden: Wo das Eisenion in oktaedrischer, tris-bisdentater Stellung verharrt, wechselt das Zinkion zu einer bis-bidentaten, wahrscheinlich tetraedrischen Koordinationsumgebung.

Über DFT-Rechnungen geometrieoptimierte Strukturen stimmten sehr gut mit den Daten aus den Experimenten überein. Weiterhin konnten aus den Rechnungen ermittelte Restspindichten an den Wasserstoffatomen des Fe-Komplexes mit den chemischen Verschiebungen der Protonen im ^{1}H-Experiment korreliert werden. Um eine exakte Zuordnung der paramagnetisch verschobenen Signale mit Hilfe der theoretischen Restspindichten zu bewerkstelligen, müssten allerdings noch weitere Rechnungen mit anderen Basissätzen durchgeführt werden.

5 Ausblick

Mit den ersten Synthesen der oktadentaten 1,2,4-Oxadiazol-Calix[4]aren-Liganden **23** und **24** eröffnet sich der Zugang zu einer ganzen Reihe weiterer polydentater Ligandensysteme. Durch den einfachen Zugang über die Ein-Topf-Synthese lassen sich praktisch beliebige Moleküle mit einer Amidoxim-Gruppe an die Calixaren-Grundeinheit heften, Toluolöslichkeit vorausgesetzt. Die Variabilität ermöglicht es die Zähnigkeit, die Art der Donoratome und die Bisswinkel der Liganden auf das jeweilige Metallzentrum maßzuschneidern.
Calixarene finden immer mehr Anwendung im biologischen Umfeld als Träger verschiedenster Substituenten zur Erkennung organischer Moleküle oder Metallkationen. Der mögliche Syntheseweg eines potentiellen Rezeptors für Lanthanoide ist in Abbildung 68 aufgezeigt.

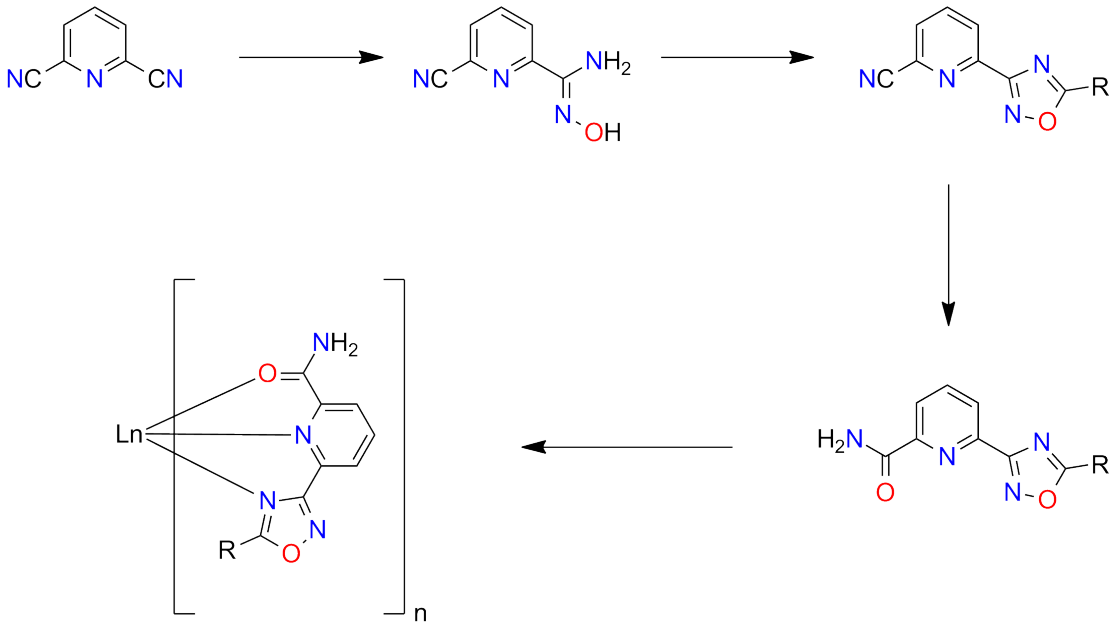


Abbildung 68: Syntheseweg eines potentiellen Lathanoid-Liganden.

Ausgehend vom 2,6-Dinitrilpyridin ließe sich durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge Hydroxylamin das 6-Cyano-*N*-Hydroxy-2-pyridincarboximidamid bilden, welches dann mit Calixester **20** zum Oxadiazol überführt werden könnte. Als letzter Schritt würde die saure Nitrilhydrolyse zum Amid folgen. Dieses Strukturmotiv ist eng verwandt mit literaturbekannten Liganden zur Komplexierung von Lanthanoiden.[114–116]
Derartige Ligandsysteme müssen nicht zwangsläufig tetrapodal sein. Durch zwei-[117] und dreifach-Ester[59] des Calixarens **1** eröffnen sich eine Reihe weiterer leicht zugänglich-

er Oxadiazol-Calix[4]aren-Liganden. Beispiele für solche bis- bzw. tris-bidentate Verbindungen sind in Abbildung 69 aufgeführt.

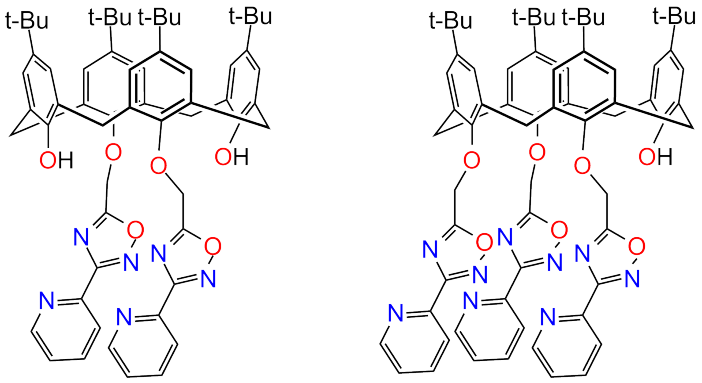


Abbildung 69: Beispiele für bis- und tris-bidentate Oxadiazol-Calix[4]aren-Liganden.

Vor allem ein möglicher Zn(II)-Komplex des dipodalen Oxadiazol-Calix[4]arens wäre bezüglich der NMR-spektroskopischen Aufklärung des Komplexes $[Zn(OxaPy)](ClO_4)_2$ (**26**) bei hohen Temperaturen erstrebenswert.

Großes Interesse besteht an der Entwicklung vierzähniger Liganden, deren Komplexverbindungen zwei vakante koordinationsstellen in *cis*-Position aufweisen. So ist die Chemie des Eisen(II)-Komplexes $Fe(py_3MePPh_2)Br_2$ (**34**) noch völlig unerforscht (Abbildung 70).

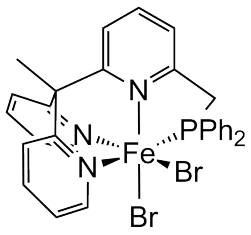


Abbildung 70: Dibromido-Eisen(II)-Komplex des vierzähnigen Liganden py_3MePPh_2 (**34**)

Es gilt bspw. zu prüfen, ob Komplex **34** in der Lage ist den zwar guten π-Akzeptor, aber schwachen π- und σ-Donor CO zu binden. Auch wenn bisher nur von einem Beispiel[118] berichtet wurde, bei dem die Synthese eines Carbonyleisenkomplexes mit drei Pyridin- und einen starken σ-Donor gelang, stellt möglicherweise die Phosphan-Einheit dem Eisenzentrum genug Elektronendichte für eine solche Reaktion zu Verfügung. Zudem ließen sich beliebige Phosphane an die py_3Me-Einheit knüpfen, um die elektronischen

Eigenschaften der resultierenden Eisen-Komplexe zu optimieren.
Komplexierungsreaktionen mit weiteren Metallen – außer Nickel(II) – konnten bisher nicht durchgeführt werden. Andere Übergangsmetallkomplexe dieses Liganden sind von Interesse, vor allem bezüglich ihrer Koordinationsgeometrie (ungewöhnlich lange Fe–P-Bindung im Komplex **34**). Des Weiteren ist die Erforschung ihrer möglichen katalytischen Aktivitäten ein lohnenswertes Ziel zukünftiger Arbeiten.

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten

6.1.1 Tetraformylcalix[4]aren

Summenformel	$C_{44}H_{48}O_8$	
M_r	704.82	
Kristallgröße/mm	0.34 x 0.23 x 0.14	
Farbe	farblos	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	$a = 12.6965(16)$ Å	$\alpha = 90°$
	$b = 17.1920(13)$ Å	$\beta = 98.914(10)°$
	$c = 17.511(2)$ Å	$\gamma = 90°$
	$V = 3776.1(7)$ Å^3	$Z = 4$
ρ_{ber}/g · cm^{-3}	1.240	
μ(Mo-K_α)/mm^{-1}	0.084	
T/K	150(2)	
$F(000)$	1504	
$\Theta_{min}/°$, $\Theta_{max}/°$	3.20, 26.37	
Bereich der MILLERschen Indizes	$-15 \leq h \leq 15, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 21$	
Reflexe	76251, 7706	
R_{int}	0.0408	
Daten, Einschränkungen, Parameter	7706, 97, 565	
R_1 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0750, 0.0489	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.1359, 0.1190	
GooF an F^2	1.024	
$\Delta\rho_{fin}$ (min, max)	–0.244, 0.454	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

6.1.2 py(CN)$_4$

Summenformel	$C_{17}H_{17}N_5$	
M_r	291.36	
Kristallgröße/mm	0.46 x 0.28 x 0.19	
Farbe	farblos	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	$a = 10.0392(5)$ Å	$\alpha = 90°$
	$b = 15.2516(7)$ Å	$\beta = 90.764(5)°$
	$c = 10.1767(5)$ Å	$\gamma = 90°$
	$V = 1558.06(13)$ Å^3	$Z = 4$
ρ_{ber}/g · cm^{-3}	1.242	
μ(Mo-K_α)/mm^{-1}	0.078	
T/K	150(2)	
$F(000)$	616	
$\Theta_{min}/°$, $\Theta_{max}/°$	3.89, 27.88	
Bereich der MILLERschen Indizes	$-13 \leq h \leq 13, -20 \leq k \leq 20, -13 \leq l \leq 13$	
Reflexe	23206, 3708	
R_{int}	0.0374	
Daten, Einschränkungen, Parameter	3708, 0, 250	
R_1 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0591, 0.0389	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0956, 0.0868	
GooF an F^2	1.050	
$\Delta\rho_{fin}$ (min, max)	–0.223, 0.329	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

6.1.3 py(COOH)$_4$

Summenformel	$C_{17}H_{23}NO_9$	
M_r	385.36	
Kristallgröße/mm	0.36 x 0.32 x 0.30	
Farbe	farblos	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	$a = 11.2321(6)$ Å	$\alpha = 90°$
	$b = 14.0899(8)$ Å	$\beta = 114.826(4)$
	$c = 12.9116(8)$ Å	$\gamma = 90°$
	$V = 1854.54(19)$ Å^3	$Z = 4$
ρ_{ber}/g · cm^{-3}	1.380	
μ(Mo-K_α)/mm^{-1}	0.113	
T/K	150(2)	
$F(000)$	816	
$\Theta_{min}/°$, $\Theta_{max}/°$	3.47, 27.10	
Bereich der Millerschen Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -16 \leq l \leq 16$	
Reflexe	31756, 4081	
R_{int}	0.0520	
Daten, Einschränkungen, Parameter	4081, 0, 313	
R_1 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0667, 0.0412	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0879, 0.0972	
GooF an F^2	1.051	
$\Delta\rho_{fin}$ (min, max)	–0.239, 0.284	
Strukturlösung	Direkte Methoden (Shelxs-97)	

6.1.4 [Fe(OxaPy)](ClO$_4$)$_2$

Summenformel	$C_{79.25}H_{76}Cl_2FeN_{12}$ O	
M_r	1647.27	
Kristallgröße/mm	0.64 x 0.27 x 0.23	
Farbe	gelb	
Kristallsystem	trinklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	$a = 14.1143(4)$ Å	$\alpha = 96.944(3)°$
	$b = 19.0657(7)$ Å	$\beta = 94.903(2)°$
	$c = 31.8319(10)$ Å	$\gamma = 99.877(3)°$
	$V = 8327.5(5)$ Å^3	$Z = 4$
ρ_{ber}/g · cm^{-3}	1.314	
μ(Mo-K_α)/mm^{-1}	0.322	
T/K	150(2)	
$F(000)$	3430	
$\Theta_{min}/°$, $\Theta_{max}/°$	3.29, 25.00	
Bereich der MILLERschen Indizes	$-16 \leq h \leq 15, -22 \leq k \leq 22, -37 \leq l \leq 37$	
Reflexe	62721, 29239	
R_{int}	0.0854	
Daten, Einschränkungen, Parameter	29239, 959, 2188	
R_1 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.1785, 0.1104	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.2486, 0.2186	
GooF an F^2	1.284	
$\Delta\rho_{fin}$ (min, max)	–1.004, 1.406	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

6.1.5 [Mn(pyN$_4$)Br]Br

Summenformel	$C_{13}H_{25}Br_2MnN_5$	
M_r	466.14	
Kristallgröße/mm	0.28 x 0.18 x 0.16	
Farbe	orangefarben	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}c$	
Zellkonstanten	$a = 22.001(3)$ Å	$\alpha = 90°$
	$b = 22.001(3)$ Å	$\beta = 90°$
	$c = 40.184(5)$ Å	$\gamma = 120°$
	$V = 16845(4)$ Å^3	$Z = 36$
ρ_{ber}/g · cm^{-3}	1.654	
μ(Mo-K_α)/mm^{-1}	4.976	
T/K	150(2)	
$F(000)$	3430	
$\Theta_{min}/°$, $\Theta_{max}/°$	3.48, 27.10	
Bereich der MILLERschen Indizes	$-28 \leq h \leq 24, -25 \leq k \leq 28, -51 \leq l \leq 51$	
Reflexe	83900, 4123	
R_{int}	0.0791	
Daten, Einschränkungen, Parameter	4123, 0, 193	
R_1 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0578, 0.0340	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0831, 0.0735	
GooF an F^2	1.061	
$\Delta\rho_{fin}$ (min, max)	–0.424, 0.680	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

6.1.6 $Fe(py_3MePPh_2)Br_2$

Summenformel	$C_{32}H_{29}Br_2FeN4P$	
M_r	716.23	
Kristallgröße/mm	0.08 x 0.07 x 0.06	
Farbe	orangefarben	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Zellkonstanten	$a = 8.4633(12)$ Å	$\alpha = 90°$
	$b = 18.299(2)$ Å	$\beta = 90°$
	$c = 19.037(3)$ Å	$\gamma = 90°$
	$V = 16845(4)$ Å^3	$Z = 4$
ρ_{ber}/g · cm^{-3}	1.614	
μ(Mo-K_α)/mm^{-1}	3.306	
T/K	150(2)	
$F(000)$	1440	
$\Theta_{min}/°$, $\Theta_{max}/°$	3.40, 26.00	
Bereich der MILLERschen Indizes	$-10 \leq h \leq 10, -22 \leq k \leq 22, -23 \leq l \leq 23$	
Reflexe	25420, 5785	
R_{int}	0.0857	
Daten, Einschränkungen, Parameter	5785, 0, 363	
R_1 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.1030, 0.0545	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\rho$)	0.0630, 0.1071	
GooF an F^2	1.081	
$\Delta\rho_{fin}$ (min, max)	–0.727, 0.982	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

6.2 Abkürzungen

Abkürzungen

i-PrOH	*i*-Propanol
n-BuLi	*n*-Buthyllithium
n-PrI	*n*-Propyliodid
o-NO_2BsCl	2-Nitrobenzolsulfonylchlorid
B3LYP	Hybridfunktional mit 20 %igem Hartree-Fock-Austausch
B3LYP*	B3LYP-Funktonal mit 15 %igem Hartree-Fock-Austausch
Blm	Bleomycin
BMS-Cl	Monochloroboran-Dimethylsulfid-Komplex
BP86	Becke 1988 Austauschfunktional/Perdew 1986 Korrelationsfunktional
BTA	1*H*-Benzotriazol
COSY	Correlation Spectroscopy
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	*N*,*N*-Diisopropylethylamin/Hünig-Base,
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Deoxyribonucleic acid
DOSY	Diffusion Ordered SpectroscopY

DPE	Diphenylethan
EA	Elementaranalyse
EBA	Ethylbromacetat
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EI	Electron Impact
ESI	Electrospray Ionization
Et_2O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FT	Fourier-Transformation
GGA	Generalized Gradient Approximation
Hb	Hämoglobin
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HR	High Resolution
HS	high spin
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HT	Hochtemperatur
HWB	Halbwertsbreite
IR	Infrarot
LAH	Lithiumalanat
LiOMe	Lithiummethanolat
LS	low spin

MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MRT	Magnetic Resonance Tomography
MS	Mass Spectrometry
MTBE	Methyl-*tert*-buthylester
NaOEt	Natriumethanolat
NaOMe	Natriummethanolat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser and Exchange SpectroscopY
NOESY	Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy
Ph_2PCl	Diphenylphosphanchlorid
R	Organischer Rest
RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethan
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	*N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetramethylethylendiamin
TsCl	Tosylchlorid
TT	Tieftemperatur
UFF	Universal Force Field
VT	variable Temperatur

Literatur

[1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B. G. Teubner Verlag, **2005**.

[2] RCSB Protein Data Bank, **2002**. `http://www.pdb.org/pdb/explore/explore.do?structureId=1GZX`.

[3] M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan, R. C. Liddington, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 309–321.

[4] H. Umezawa, K. Maeda, T. Takeuchi, Y. Okami, *J. Antibiot. Ser. A* **1966**, *19*, 201–209.

[5] Y. Nakamura, *Chem. Lett.* **1989**, 83–86.

[6] S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, S. Schindler, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2175–2226.

[7] R. E. Kilkuskie, H. Suguna, B. Yellin, N. Murugesan, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 260–261.

[8] M. C. Kennedy, W. E. Antholine, W. Li, Q. Mao, D. H. Petering, *Inorg. Chim. Act.* **1995**, *240*, 535–540.

[9] J. P. Hénichart, R. Houssin, J.-L. Bernier, J.-P. Catteau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1295–1297.

[10] L. Huang, R. Morgan, J. W. Lown, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 1751–1756.

[11] K. Shinozuka, H. Morishita, T. Yamazaki, Y. Sugiura, H. Sawai, *Tetrahedr. Lett.* **1991**, *32*, 6869–6872.

[12] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Q. Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1512–1514.

[13] G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R. Y. N. Ho, J.-U. Rohde, C. Zondervan, R. M. L. Crois, E. P. Schudde, M. Lutz, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, E. Münck, L. Q. Jr., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2639–2653.

[14] M. J. Collins, K. Ray, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8009–8011.

[15] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. L. de Laorden, R. Mas-Ballesté, M. Merz, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3446–3449.

[16] J. Bautz, M. R. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5681–5684.

[17] S. Takano, Y. Yano, W. Takagi, *Chem. Lett.* **1981**, 1177–1180.

[18] S. Tamagaki, Y. Kanamaru, M. Ueno, W. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 165–174.

[19] J. P. Collman, M. Zhong, Z. Wang, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 949–951.

[20] M. E. de Vries, R. M. L. Crois, G. Roelfes, H. Kooijman, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1997**, 1549–1550.

[21] R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8566–8567.

[22] A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2205–2210.

[23] H. Behrens, H. Wakamatsu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *320*, 3042.

[24] W. Hieber, R. Werner, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1116–1120.

[25] G. W. Watt, W. A. Jenkins, H. H. Sisler, F. R. Hurley, *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 161–163.

[26] H. Mosbæk, K. G. Poulsen, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 479–480.

[27] J.-S. Kim, J.-T. Choi, Y.-D. Song, T.-S. Cho, *J. Korean Chem. Soc* **1999**, *43*, 141–149.

[28] D. S. Mayrnick, C. M. Kirkpatrick, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3273–3279.

[29] E. Kai, T. Misawa, K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2481–2488.

[30] A. Grohmann, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 179–210.

[31] J. P. López, H. Kämpf, M. Grunert, P. Gütlich, F. W. Heinemann, R. Prakash, A. Grohmann, *Chem. Commun.* **2006**, 1718–1720.

[32] J. P. López, F. W. Heinemann, A. Grohmann, O. Horner, J.-M. Latour, G. Ramachandraiah, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 773–776.

[33] J. P. López, F. W. Heinemann, R. Prakash, B. A. Hess, O. Horner, C. Jeandey, J.-L. Oddou, J.-M. Latour, A. Grohmann, *Chem.–Eur. J.* **2002**, *8*, 5709–5722.

[34] M. Schlangen, J. Neugebauer, M. Reiher, D. Schröder, J. P. López, M. Haryono, F. W. Heinemann, A. Grohmann, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4285–4294.

[35] J. P. Boyd, M. Schlangen, A. Grohmann, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1430–1434.

[36] A. Zinke, E. Ziegler, *Chem. Ber.* **1944**, 264–272.

[37] L. E. Overman, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1075–1077.

[38] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, **1989**.

[39] C. D. Gutsche, K. C. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6153–6162.

[40] Y. Rondelez, G. Bertho, O. Reinaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1044–1046.

[41] Y.-D. Cao, Q.-Y. Zheng, C.-F. Chen, H.-M. Hu, Z.-T. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 316–320.

[42] G. Izzet, B. Douziech, T. Prangé, A. Tomas, I. Jabin, Y. L. Mest, O. Reinaud, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6831–6836.

[43] G. Izzet, M.-N. Rager, O. Reinaud, *Dalton Trans.* **2007**, 771–780.

[44] G. Izzet, X. Zeng, D. Over, B. Douziech, J. Zeitouny, M. Giorgi, I. Jabin, Y. L. Mest, O. Reinaud, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 375–377.

[45] O. Reinaud, G. Izzet, J. Zeitouny, H. Akdas-Killig, Y. Frapart, S. Ménage, B. Douziech, I. Jabin, Y. L. Mest, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9514–9523.

[46] A. Dondoni, A. Marra, M.-C. Scherrmann, A. Casnati, F. Sansone, R. Ungaro, *Chem.–Eur. J.* **1997**, *3*, 1774–1782.

[47] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 234–245.

[48] E. Botana, J. de Mendoza **2005**, persönliche Mitteilung.

[49] A. Grohmann, H. Lanig, W. Bauer, S. Schmidt, F. W. Heinemann, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 119–125.

[50] C. Zimmermann, F. Heinemann, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2*, 547–555.

[51] F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523–575.

[52] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.

[53] M. Hanwell, D. Curtis, D. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.

[54] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th ed.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2007**.

[55] C. Zimmermann, W. Bauer, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57*, 1256–1264.

[56] A. Grohmann, F. Knoch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7932–7934.

[57] J. P. Boyd, E. Irran, A. Grohmann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2477–2485.

[58] B. S. Creaven, D. F. Donlon, J. McGinley, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 893–962.

[59] K. Iwamoto, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7066–7073.

[60] I. Jabin, O. Reinaud, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3416–3419.

[61] P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D. N. Reinhoud, *J . Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10573–10582.

[62] F. Arnaud-Neu, J. K. Browne, D. Byrne, D. J. Marrs, M. A. McKervey, P. O'Hagan, M. J. Schwing-Weill, A. Walker, *Chem.–Eur. J.* **1999**, *5*, 175–186.

[63] L.-H. Wang, H. Zipse, *Liebigs Ann.* **1996**, *1996*, 1501–1509.

[64] F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. Cremin, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, A. J. Lough, L. Guerra, M. A. McKervey, M. J. Schwing-Weill, P. Schwinte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1119–1125.

[65] M. Bodanszky, *Peptide Chemistry 2nd ed.*, Springer-Verlag, Berlin–New York, **1993**.

[66] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 788–798.

[67] M. G. Bock, B. E. Evans, J. C. Culberson, K. F. Gilbert, K. E. Rittle, P. D. Williams, *Tocolytic oxytocin receptor antagonists*, Patent, **1998**, US 5756504 A.

[68] S. Katayama, N. Ae, R. Nagata, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3474–3483.

[69] S. Svedhem, C.-Å. Hollander, J. Shi, P. Konradsson, B. Liedberg, S. C. T. Svensson, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4494–4503.

[70] F. Eustache, P. I. Dalko, J. Cossy, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9994–10002.

[71] A. R. Katritzky, H.-X. Chang, B. Yang, *Synthesis* **1995**, *1995*, 503–505–.

[72] A. R. Katritzky, B. V. Rogovoy, *Chem.–Eur. J.* **2003**, *9*, 4586–4593.

[73] F. Tiemann, P. Krüger, *Chem. Ber.* **1884**, *17*, 1685–1698.

[74] A. Pace, P. Pierro, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4337–4348.

[75] M. Massacesi, G. Devoto, G. Gelli, *Spectrochim. Acta* **1985**, *41A*, 1433–1436.

[76] A. da Silva, M. de Silva, C. Carvalho, O. Antunes, J. Herrera, I. Brinn, A. Mangrich, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 1–6.

[77] N. A. Bokach, A. V. Khripoun, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 896–903.

[78] N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 845–853.

[79] C. Richardson, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 884–887.

[80] B. J. Childs, M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 673–680.

[81] K. K. Amarasinghe, M. B. Maier, A. Srivastava, J. L. Gray, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3629–3631.

[82] F. Eloy, R. Lenaers, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 155–183.

[83] J. C. Dunham, A. D. Richardson, R. E. Sammelson, *Synthesis* **2006**, *4*, 680–686.

[84] G.-Y. An, B. Yuan, J. Tao, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 401–406.

[85] W. Göhring, *Process for the preparation of pyrimidine derivatives*, Patent, **2001**, EP 0841326 A1.

[86] E. Bernasek, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1263–1263.

[87] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, J. Kusz, G. Bednarek, P. Gütlich, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 1135–1145.

[88] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 194–201.

[89] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996–1009.

[90] J. C. Bailar Jr., *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1958**, *8*, 165–175.

[91] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

[92] M. Kaupp, F. H. Köhler, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2376 – 2386.

[93] F. Rastrelli, A. Bagno, *Chem.–Eur. J.* **2009**, *15*, 7990–8004.

[94] M. Kruck, D. C. Sauer, M. Enders, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10406–10415.

[95] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1942–1955.

[96] J. England, R. Gondhia, L. Bigorra-Lopez, A. R. Petersen, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Dalton Trans.* **2009**, *0*, 5319–5334.

[97] G. Anderegg, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2330–2332.

[98] K. Chen, L. Que Jr., *Chem. Commun.* **1999**, *0*, 1375–1376.

[99] J. P. Chinta, B. Ramanujam, C. P. Rao, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2762–2794.

[100] E. A. Ünal, D. Wiedemann, J. Seiffert, J. P. Boyd, A. Grohmann, *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 54–55.

[101] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *Organometallics* **1990**, *9*, 1206–1210.

[102] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd., **2001**.

[103] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.

[104] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1990**.

[105] L. J. Farrugia, *SXGRAPH*, Part of the WinGX suite, University of Glasgow, **2002**.

[106] N. O'Boyle, M. Banck, C. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. Hutchison, *J. Cheminf.* **2011**, *3*, 33.

[107] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.

[108] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.

[109] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

[110] P. Lipkowski, A. Bielejewska, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, H. Kooijman, A. L. Spek, *Chem. Commun.* **1999**, 1311–1312.

[111] F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, M. Elizabeth, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill, E. M. Seward, *J . Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8681–8691.

[112] P. Zlatuškovà, I. Stibor, M. Tkadlecovà, P. Lhotàk, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11383–11390.

[113] D. Wiedemann, Ph.D. thesis, Technische Universität Berlin, **2013**.

[114] J.-C. G. Bunzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.

[115] J. Hamacek, C. Besnard, N. Mehanna, J. Lacour, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6777–6782.

[116] G. L. Guillet, I. F. D. Hyatt, P. C. Hillesheim, K. A. Abboud, M. J. Scott, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 119–131.

[117] E. M. Collins, M. A. McKervey, E. Madigan, M. B. Moran, M. Owens, G. Ferguson, S. J. Harris, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, *0*, 3137–3142.

[118] C. S. Jackson, S. Schmitt, Q. P. Dou, J. J. Kodanko, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5336–5338.